

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE PORCELANA DE DESECHO SOBRE
LAS PROPIEDADES DE UN CONCRETO REFRACTARIO**

TESIS

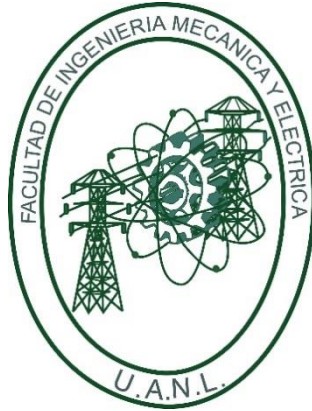
PRESENTA

ALBERTO ELISEO MONTES MEJÍA

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

SEPTIEMBRE 2016

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE PORCELANA DE DESECHO SOBRE
LAS PROPIEDADES DE UN CONCRETO REFRACTARIO**

TESIS

PRESENTA

ALBERTO ELISEO MONTES MEJÍA

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA DE
MATERIALES**

SEPTIEMBRE 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “Efecto de la incorporación de porcelana de desecho sobre las propiedades de un concreto refractario” realizada por el estudiante **Alberto Eliseo Montes Mejía** con número de matrícula 1336614 sea aceptada para su defensa como opción para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

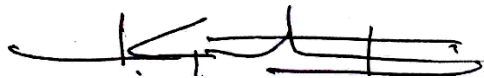
El Comité de Tesis



Asesor
Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos



Revisor
Dr. Josué Amílcar Aguilar Martínez



Co-asesor externo
Dr. José Eulalio Contreras de León

Vo. Bo.
Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, septiembre de 2016

Dedicatoria

A DIOS por permitirme cumplir una meta más en mi vida.

A mis padres...Eliseo Montes Becerra y Ma. Guadalupe Mejía Castro por guiarme, apoyarme y haberme brindado su paciencia y comprensión durante cada una de las etapas de mi vida.

A mis queridos hermanos Sergio, Silvia, Blanca y Carlos... gracias por sus palabras y consejos incondicionales.

A mi esposa Letty Ananké Gámez Tobias... por estar siempre a mi lado, por sus palabras, motivación, amor y comprensión durante esta etapa de mi vida. Tu ayuda ha sido y será fundamental en cada uno de mis objetivos personales y profesionales. Gracias por tu paciencia y apoyo incondicional.

Agradecimientos

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

A mi Facultad de Ciencias Químicas por haberme facilitado sus instalaciones, en especial al Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés y a la Dra. Anabel Álvarez Méndez.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado.

A la empresa AP Green de México, ahora nombrada HarbisonWalker International, por su disposición y facilitación de las materias primas utilizadas en este proyecto de tesis.

A mi asesor de tesis, Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos, por su asesoramiento, consejos, apoyo y amistad durante la elaboración de esta investigación.

A mi revisor de tesis Dr. Josué Amílcar Aguilar Martínez, por su paciencia, sus enseñanzas, apoyo, asesoramiento y valiosa amistad durante la realización y desarrollo de esta investigación.

A mi co-asesor externo de tesis Dr. José Eulalio Contreras de León, por el asesoramiento brindado en este trabajo de investigación.

En general a todos los profesores que forman parte del Programa Doctoral de Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales por su guía y apoyo durante mi estancia en el programa.

Prólogo

El inminente crecimiento industrial y económico a nivel global, ha contribuido a una mejor calidad de vida y bienestar para toda la sociedad. Sin embargo, actualmente surge una preocupación globalizada relacionada a que cada sistema de producción industrial genera una considerable cantidad de subproductos y residuos de productos que pueden afectar de forma negativa a nuestro medio ambiente.

Dicha generación de subproductos o residuos pueden ocurrir en cualquier etapa del ciclo de vida del producto. Como resultado a esto, durante los últimos años hemos vivido intensamente la creciente preocupación social sobre el problema de la generación de residuos industriales. El correcto manejo de estos residuos se ha convertido en uno de los más apremiantes problemas de nuestro tiempo, lo que requiere acciones específicas dirigidas a la prevención de generación de residuos, tales como la promoción de sistemas de recuperación de recursos (la reutilización y el reciclaje de residuos) como medio de explotación de los recursos contenidos en los residuos, que otra manera se perdería, de esta manera se contribuiría a reducir el impacto ambiental. Además de ayudar a proteger el medio ambiente, el uso de este tipo de residuos ofrece una serie de ventajas tales como la reducción en el uso de otras materias primas, contribuyendo a la economía de los recursos naturales.

Mediante la reutilización se presentan ventajas atractivas en términos de energía, sobre todo cuando los residuos de las industrias provienen del horno (industria cerámica), donde grandes reacciones endotérmicas de descomposición ya han tenido lugar, por lo tanto, conlleva a la recuperación de la energía previamente incorporada durante la producción.

Actualmente, son muchas las empresas de ramo cerámico que, en mayor o menor medida, reciclan diversos residuos derivados del proceso productivo. Una de las alternativas importantes que nos podría brindar los sistemas de reciclaje es el permitir la incorporación de “*chamotas*” o “*scrap*” (material coccionado desechado) a las composiciones de cuerpos cerámicos.

Este tipo de prácticas tecnológicas implementadas a procesos industriales dan fortaleza a la infraestructura científica-tecnológica del país, pero más allá de esto, la relevancia de este trabajo radica en que el añadir “*chamotas*” en los procesos cerámicos procedentes de piezas de desecho, supone un paso adelante en el esfuerzo por convertir la fabricación industrial de cerámica de alta calidad en un ciclo sustentable y con un menor impacto en nuestro medio ambiente.

Me siento honrado, por la oportunidad de dirigir la tesis del IQ. Alberto Eliseo Montes Mejia, quien a través del desarrollo de esta investigación ha evolucionado considerablemente y demostrado una gran capacidad profesional para desarrollar investigación y contribuir al desarrollo industrial, lo cual está plasmado en este trabajo. Por último, expreso mi sentimiento de orgullo y satisfacción de haber conocido a un verdadero profesional de la ingeniería que posee un gran ímpetu y sed de crecimiento; sin dejar de mencionar su alta calidad humana que lo caracteriza.

Edén Amaral Rodríguez Castellanos.

Ciudad Universitaria

Septiembre 2016

Índice

Dedicatoria.....	i
Agradecimientos.....	ii
Prólogo.....	iii
Índice.....	v
Resumen.....	1
Introducción	3
1.1 Hipótesis	4
1.2 Objetivo General	4
1.3 Objetivos Específicos	5
1.4 Justificación	5
Antecedentes.....	7
Generalidades de los materiales refractarios	11
3.1 Introducción	11
3.2 Materiales refractarios	12
3.3 Materiales refractarios no conformados o monolíticos.	14
3.4 Cementos de aluminatos de calcio (CAC).....	16
3.4.1 Hidratación de los CAC	18
3.5 Componentes de los concretos refractarios.....	19
Metodología Experimental.....	25
4.1 Introducción	25
4.2 Descripción de materias primas	25
4.3 Caracterización de las materias primas	28
4.3.1 Composición química (fluorescencia de rayos-X).....	28
4.3.2 Difracción de rayos-X (DRX)	33
4.4 Establecimiento de un proceso óptimo de mezclado	54
Resultados y Discusión	77
5.1 Propiedades físicas.....	77
5.2 Propiedades Mecánicas	82

Conclusiones	106
Recomendaciones	108
Anexo	109
A1. Estudio de las materias primas secar 80 y kyanita	109
A1.1 Análisis térmico DTA-TGA.....	109
A1.2 Análisis de termodifracción.....	113
Referencias Bibliográficas.....	132
Índice de Figuras.....	135
Índice de Tablas	139

Resumen

La incorporación de desechos a una matriz cerámica refractaria es un punto de interés para la fabricación de materiales sustentables con características mejores o equiparables a las existentes.

En la actualidad se están desechando grandes cantidades de materiales que dañan el medio ambiente, entre ellos están los materiales de la industria cerámica. Este proyecto de tesis parte de la idea de incorporar desecho cerámico en un concreto refractario. Específicamente se trabaja con la adición de una porcelana eléctrica silicosa en un concreto refractario denso o tradicional. El material de desecho, también llamado “chamota” es sustituido por la materia prima “flint clay” en un 5 y 10 %, se trabajó con tres formulaciones; Base, 5CH (con 5% de sustitución) y 10 CH (con 10 % de sustitución). En total se utilizaron 6 materias primas para la elaboración de los concretos refractarios; “chamota” (material de rechazo), secar 80, microsilice, “flint clay”, bauxita y kyanita.

El estudio central de este proyecto de investigación contempla la evaluación de algunas de las principales propiedades de los concretos refractarios, para esto se realizaron ensayos físicos para la determinación de la densidad y porosidad, pruebas mecánicas de compresión y flexión, análisis de fases por difracción de rayos-X (DRX, por sus siglas en inglés), análisis químicos por fluorescencia de rayos-X (FRX por sus siglas en inglés) y análisis térmicos simultáneos (DTA-TGA, por sus siglas en inglés).

El estudio completo, contempló tres formulaciones y cuatro temperaturas de interés; 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C. Esto con el fin de evaluar la influencia del material de desecho en el cuerpo cerámico.

Mediante los análisis de difracción de rayos-X se identificaron fases tales como, la mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) presente a 1400 °C. Esta fase es de suma importancia en los materiales silico-aluminosos puesto que es la encargada de aportar resistencia al material a altas temperaturas.

Con la finalidad de atestiguar los fenómenos que se suscitan con el aumento de la temperatura, se realizaron pruebas de termodifracción. Las temperaturas seleccionadas para la termodifracción surgieron de los resultados de los análisis térmicos DTA-TGA. Los resultados obtenidos de la difracción de rayos-X a altas temperaturas detallan la evolución física-química de los materiales con respecto a la temperatura, por ejemplo: la deshidratación y descomposición de las fases del secar 80 y la descomposición de la fase kyanita como precursor de la mulita.

Los resultados encontrados muestran que la adición de “chamota” repercute en forma positiva con aumentos de hasta un 44 % en la resistencia mecánica a la compresión. En base a esto, se demostró la factibilidad que el material refractario con adiciones de desecho tiene características mecánicas mejores que el producto de referencia o base.



Introducción

Hoy en día, existe una creciente preocupación sobre el correcto manejo de los residuos industriales. Estos productos provienen en su mayoría de materias primas explotadas de recursos naturales que son tratados a altas temperaturas (por encima de los 900 °C) para obtener características y propiedades deseadas.

[1]

En la actualidad, la industria cerámica genera una gran cantidad de desperdicio, los cuales son depositados en rellenos sanitarios y/o confinados. El proceso de transporte y confinamiento genera un costo para la industria, por lo cual, el correcto manejo y aprovechamiento de los desperdicios es de gran importancia.

Los desechos de la industria cerámica que ya fueron tratados a altas temperaturas, son conocidos como “chamota”. La incorporación de estos materiales de rechazo (desecho) es una preocupación de la industria actual, con impactos económicos y ambientales.

A raíz de esta preocupación, se ha estado trabajando con la reutilización de diversos residuos de la industria cerámica, tales como: vidrios, aisladores eléctricos y cenizas volantes. [2]

Particularmente, este proyecto de investigación se basa en el empleo de un residuo referente a la industria cerámica y más específicamente, a la industria de la porcelana eléctrica. El material de rechazo proveniente de los aisladores eléctricos gana un fuerte interés por estar diseñados bajo un sistema triaxial

silicosa (arcillas, caolines, feldespatos y sílice) y estar constituido en su forma final por fases atractivas con propiedades mecánicas altas, tales como la mulita.

El objetivo buscado en este trabajo tiene la finalidad de incorporar este material de rechazo en un concreto refractario convencional derivado de su compatibilidad química y estudiar el efecto que éste podría presentar. Todo esto, mediante el estudio físico, químico y mecánico de formulaciones basadas en composiciones usadas como concretos refractarios con modificaciones mediante la incorporación de “chamota”.

1.1 Hipótesis

La incorporación en proporciones precisas de porcelana de rechazo (material de reciclaje) en una matriz cerámica refractaria, contribuirá al desarrollo de un producto sustentable con características, físicas, químicas y mecánicas equiparables o incluso superiores a las de una matriz refractaria convencional sin adiciones de porcelana de rechazo.

1.2 Objetivo General

Evaluar a nivel laboratorio la factibilidad del reciclaje de porcelana de rechazo, para su incorporación a un sistema cerámico para el desarrollo de un innovador concreto refractario sustentable con propiedades equiparables a las existentes. Todo esto, mediante el estudio físico, químico y mecánico de la matriz refractaria modificada con porcelana de rechazo.

1.3 Objetivos Específicos

- Establecer una formulación base (concreto refractario convencional) como punto de comparación.
- Establecer parámetros de proceso confiables para la elaboración de probetas experimentales refractarias para las evaluaciones físicas, químicas y mecánicas.
- Establecer una metodología para la incorporación de la porcelana de rechazo en el sistema cerámico refractario base.
- Evaluar la dependencia funcional existente entre las características físicas y químicas de los sistemas refractarios y sus propiedades mecánicas.
- Fortalecer una metodología científica confiable para estudios posteriores relacionados con la adición de producto de rechazo en materiales cerámicos refractarios.

1.4 Justificación

La justificación de este proyecto científico-tecnológico radica en la sustentabilidad y ahorro económico que conlleva el reciclaje de un producto de rechazo de la industria de la porcelana para su incorporación en un concreto refractario convencional. En la actualidad se están desechando (cantidad) de porcelana las cuales son confinadas sin ningún aporte y con daños ambientales, es por esto, que es de suma importancia encontrar la manera de recuperarlos con algún beneficio. En la industria de los concretos refractarios, en su mayoría, se usan materiales que provienen de fuentes naturales y se incorpora una baja cantidad de materiales de reciclaje, por esta razón, este estudio se enfoca en la búsqueda del

uso de las porcelanas de rechazo para el desarrollo de un material sustentable y competitivo.

Este proyecto, propone fortalecer la línea de investigación científica realizadas por la FIME-UANL dentro del Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales en el campo de cerámicos y más específicamente en la cerámica refractaria a través del estudio de concretos refractarios sustentables.



Antecedentes

En la actualidad, existe una gran demanda de productos a nivel mundial, esto ha generado la sobre explotación de recursos naturales y la generación preocupante de subproductos y/o desechos que no son aprovechados.

Los aisladores cerámicos utilizados para aplicaciones eléctricas son desechados después de acabada su vida útil. Los grandes requerimientos de la muy creciente industria a nivel mundial hacen que se desechen cantidades importantes. Por otro lado, la fabricación de estos dispositivos genera desperdicios importantes por cuestiones de control de calidad (producto rechazado), este material no aceptado es desechado y no se está recuperando de manera importante.

Recientemente, se han estado desarrollando estudios para la incorporación de residuos en los materiales cerámicos.

En la industria de los materiales cerámicos, en especial materiales cerámicos tradicionales, se siguen un esquema de producción muy común; molienda, selección de granulometría, humectación, mezclado, conformado y tratamiento térmico. [3]

Este procedimiento hace que sea más fácil y factible la incorporación de materiales de desecho. En la mayoría de los casos se pueden incorporar como agregados o finos antes del proceso de cocción en alguna parte del mezclado y conformado. Los residuos industriales se incorporan como adiciones a materiales

de la mezcla base o sustituyendo alguno de los elementos del sistema cerámico en cuestión.

Los desechos de la industria de la porcelana triaxial se han usado en distintas aplicaciones dentro de la clasificación de materiales cerámicos, como por ejemplo la adición de porcelanas eléctricas en estructuras de concretos Portland.

En el 2006 *K. F. Portella et al.* postularon que se pueden usar los residuos de la porcelana eléctrica como agregados en un sistema cerámico, específicamente en concreto base Portland. En general, obtuvieron un sistema con buenos resultados en sus propiedades mecánicas. Como conclusión postularon que la utilización del material con agregados del cerámico de desecho se podía utilizar de manera confiable, siempre y cuando, la estructura diseñada no tenga ningún problema dimensional a consecuencia de los problemas de expansión que implica la adición de este desecho. [4]

Shujing Li et al. en el 2015 prepararon un cerámico poroso con desechos de aisladores eléctricos con contenidos en mayor proporción de SiO_2 y Al_2O_3 de 70.09 % y 24.37 % en peso respectivamente. En su estudio analizaron temperaturas de sinterización y contenidos de desecho, esto en conjunto de una mezcla de arcilla y ceniza volante. El análisis se basó en un estudio de propiedades físicas tales como: densidad, porosidad aparente y pruebas mecánicas de compresión en frío (cold crushing strength, CCS). Finalmente, concluyeron que era posible fabricar un cerámico poroso de bajo costo con alta resistencia mecánica y baja conductividad térmica con desechos de aisladores eléctricos como agregados. Postularon que a una temperatura de sinterización de 1200 °C y un 60% en peso de desecho se obtenían los mejores resultados. [5]

Por otra parte, se han estado adicionado desechos provenientes de la industria metálica en una matriz cerámica, como por ejemplo escorias. Esto ha resultado en

productos con propiedades muy atractivas, lo cual hace factible la posibilidad de incorporarlas en un sistema cerámico.

Vinna Kumar Singh et al. en el 2014 propusieron un sistema cerámico tipo concreto refractario donde formularon composiciones que pasaban de un tipo convencional a uno de bajo cemento, todas con adiciones de una escoria proveniente de una aleación hierro-cromo. Las mezclas se prepararon con la escoria (material de desecho), bauxita calcinada y variaciones de dos componentes de mezcla, un cemento aluminoso CA-270 (material ligante) y microsilíce (sustituyente de liga). Las variaciones del cemento aluminoso y la microsilíce se propusieron con el fin de pasar de un concreto refractario tipo convencional a uno de bajos contenidos de cemento reduciendo los contenidos de este. En este estudio se agregó un 50 % de escoria y 35 % en peso de bauxita calcinada en todas las formulaciones, solo se variaron los contenidos de cemento y microsilíce. Esto resulto del paso de un 15 % en peso de cemento a un 3 % en cuatro formulaciones sustituyendo el cemento por la microsilíce. Se evaluaron propiedades mecánicas de compresión (CCS) y flexión (MOR) a diferentes temperaturas de tratamiento térmico; 110 °C, 800 °C, 1100 °C y 1300 °C. Al final concluyeron con buenos resultados en las propiedades físicas y altas concentraciones de la fase mulita, también dedujeron que era factible usar la escoria del proceso de una aleación hierro-cromo incorporándola como agregado con un buen beneficio económico usando un 50 % del desecho. [6]

V. Ducman y A. Mladenović en el 2010 utilizaron una escoria de la industria del acero proveniente de la producción de un acero al carbón en un horno de arco eléctrico en un concreto refractario. Ellos encontraron que la escoria presentaba una transformación de fase de wustita a magnetita a 800 °C, este cambio genera una expansión volumétrica que provoca grietas dentro del sistema refractario desencadenando pérdida de las propiedades mecánicas analizadas. Para el estudio de la adición del material de desecho se mezcló la escoria con bauxita y un cemento aluminoso en 7 formulaciones. Las primeras cuatro con escoria sin

tratamiento térmico y los tres restantes con escoria tratada térmicamente a 1000 °C. Se encontró que el cambio de fase presente en la escoria era irreversible, esto significa que, si la escoria es previamente tratada térmicamente, permanece estable, por lo tanto, se puede utilizar en la industria refractaria como material de mezcla con buenos resultados. [7]



Generalidades de los materiales refractarios

3.1 Introducción

Los materiales refractarios, según su definición tecnológica, son aquellos materiales que tienen la capacidad de soportar altas temperaturas, condiciones de trabajo severas durante un periodo de tiempo económicamente rentable, sin el excesivo deterioro de sus propiedades químicas y físicas. En otras palabras, los materiales refractarios deben cubrir requerimientos de manera eficiente y rentable relacionado con los procesos donde se trabajan a altas temperaturas; además de proteger a toda costa su entorno.

Se define que los materiales refractarios deben tener una resistencia pirosfópica (resistir la temperatura sin fundir o reblandecer) igual o de al menos 1500 °C. Sin embargo, algunos materiales refractarios no entran en este rango de temperaturas debido a su bajo punto de fusión, pero cumplen con ciertas características fundamentales, lo que los hacen entrar dentro de esta clasificación.

Los materiales refractarios se someten a combinaciones de factores térmicos (altas temperaturas y choques térmicos), químicos (gases, líquidos, y escorias) y mecánicos (fuerzas de compresión, tracción, fricción e impacto), lo que resulta en la disminución de su desempeño. [8]

Tomando en cuenta los factores mencionados, estos materiales son seleccionados y/o diseñados según las exigencias del proceso al que estarán sometidos.

3.2 Materiales refractarios

Los materiales refractarios son usados en un sinnúmero de industrias, por ejemplo, industria metálica ferrosa y no-ferrosa, cemento y cal, energía, vidrio, petroquímica, entre otras.

En la actualidad, existen una gran variedad de materiales refractarios, éstos se pueden clasificar según su composición, densidad y su acabado final. [8, 9]

La clasificación por composición se basa en el pH y se designan como refractarios ácidos, básicos y neutros. Los materiales que están compuestos en su mayor parte por alúmina y sílice son considerados como ácidos ($\text{pH} < 7$), los constituidos por magnesia, dolomita y cromita son considerados básicos ($\text{pH} > 7$) y los fabricados a base de carburos, nitruros y zirconia son considerados como neutros ($\text{pH} \approx 7$). Esta clasificación es de suma importancia al seleccionar el material en base al ambiente químico al cual será sometido, esto se basa en que, si dos sistemas son similares, estos tendrán mejor compatibilidad y mejor equilibrio químico, en otras palabras, en ambientes ácidos se sugiere usar materiales refractarios ácidos y en ambientes básicos se usan refractarios básicos, con el fin de asegurar un equilibrio en la interacción del material refractario en contacto al ambiente de trabajo (observar figura 1).

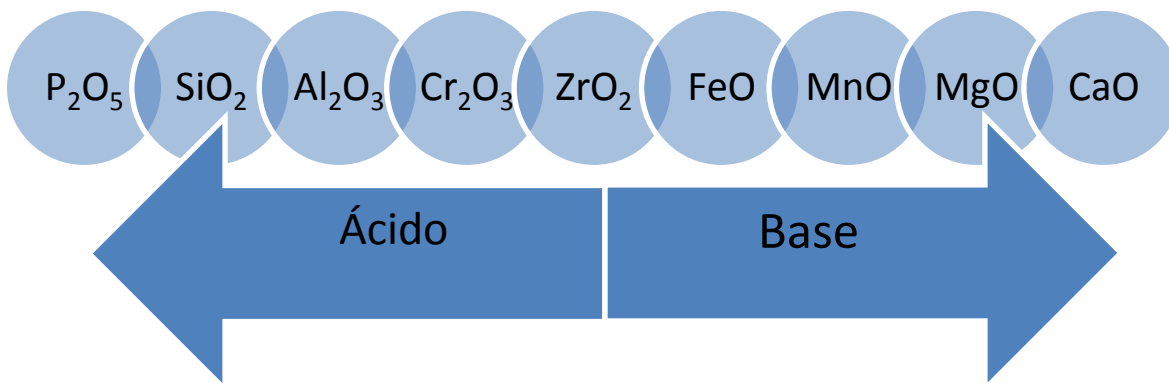


Figura 1.- Clasificación de los refractarios según su composición.

Por otro lado, los materiales refractarios se pueden catalogar según su densidad. Esta clasificación los separa en dos: ligeros y densos. Los ligeros están en el rango de densidades menores a 1.6 g/cm^3 y los densos sobre ésta. Esta categorización también los relaciona por su porosidad, los ligeros tienen una porosidad aparente mayor de 45 % y el denso por debajo de ésta.

La importancia de la clasificación está en separar los materiales en aislantes térmicos y materiales de trabajo. Un material aislante es un material ligero con alta porosidad necesaria para disminuir la transferencia de calor; por otro lado, un material de trabajo tiene mayor densidad y menor porosidad necesaria para soportar ataques químicos, esfuerzos mecánicos y otros factores del sistema al que estarán inmersos.

La clasificación por acabado final los separa en tres diferentes grupos: materiales conformados, no conformados o monolíticos y productos funcionales. Los materiales conformados poseen una geometría definida y son procesados a altas temperaturas para estar listos para la instalación y uso. En esta clasificación están todos los ladrillos refractarios, los cuales son instalados con un mortero como agente de liga o unión.

Los materiales no conformados o monolíticos son los refractarios que toman forma al ser instalados mediante un colado, vibrado, apisonado, proyectado, lanzado, entre otros. En esta clase están los concretos refractarios, masas apisonables y morteros.

Los productos funcionales son piezas con una forma específica, suelen ser elaboradas con materiales no conformados con el fin de hacer un trabajo especial dentro de un proceso. Estas piezas tienden a ser intercambiables según su uso y desgaste. Entre las piezas especiales están los dosificadores, boquillas, bloques de soporte, reguladores de flujo, tapones, lanzas de oxígeno, entre otras.

3. 3 Materiales refractarios no conformados o monolíticos.

Dentro de la clasificación de refractarios monolíticos, los concretos refractarios han sido de gran interés para su desarrollo científico-tecnológico en los últimos 30 años. Estos han pasado de mezclas simples a formulaciones complejas por la demanda de las diferentes industrias que los han implementado. Durante los últimos años han ganado mercado y suplantado a los materiales conformados por su mayor rendimiento y facilidad de instalación.

Los concretos refractarios son una mezcla de granos refractarios, una matriz, agentes de liga y aditivos. Éstos son mezclados con un líquido, típicamente agua, posteriormente según sea el caso y aplicación, éstos son: colados, vibrados, bombeados y proyectados en un encofrado o estructura para volverse rígidos a causa de un fraguado hidráulico o químico. Tras el fraguado del material, éstos son secados y/o calentados para obtener un revestimiento con las propiedades deseadas. [10]

Los concretos refractarios se definen según su tamaño máximo de grano, éste se refiere a la malla por donde pasa el 95 % del material. También se catalogan según su tipo de aglomeración, de las cuales podemos nombrar las siguientes:

- Aglomeración hidráulica, mediante la solidificación a temperatura ambiente por reacciones de hidratación.
- Aglomeración cerámica, la cual es de endurecimiento por procesos de sinterización durante el calentamiento.
- Aglomeración química, mediante el fraguado producido por reacciones químicas, no hidráulicas, a temperatura ambiente.

En algunos casos se emplean más de un tipo de aglomeración, como por ejemplo la mezcla de una aglomeración química a baja temperatura y una aglomeración cerámica al momento del calentamiento.

Hoy en día, existen concretos refractarios desarrollados con diferencias en los procesos de aglomeración, esto ha hecho necesario realizar una clasificación que está relacionada según el contenido de cemento aluminoso o contenidos de CaO.

[11]

En la Tabla 1 se muestra la clasificación de los concretos refractarios por sus contenidos de CAC o cemento con contenidos de alúmina y calcio, por sus siglas en inglés “calcium aluminate cements”.

La mayoría de los concretos refractarios utilizan un cemento con altos contenidos de alúmina (cementos de aluminatos de calcio, “CAC”) como agente de liga, aunque en los últimos años se han estado empleando otros sistemas con mejoras en las propiedades y aplicaciones más específicas.

Tabla 1.- Clasificación estándar de concretos refractarios base alúmina y sílice (ASTM C 401).

Categoría	Contenido de (CaO)	Contenido de CAÍ
Convencional	> 2.5 %	> 10 %
Bajo Cemento	1.0 - 2.5 %	4 – 8 %
Ultra bajo cemento	0.2 - 1.0 %	< 4 %
Sin cemento	< 0.2 %	Sin cemento

Los cementos de aluminatos de calcio son fabricados mediante la combinación de caliza, cuyo componente principal es el carbonato de calcio- CaCO_3 y materiales con elevados contenidos de alúmina- Al_2O_3 , como las bauxitas. La calidad de los CAC depende de los contenidos de impurezas como los óxidos de hierro, silicio, magnesio y los de algunos metales alcalinos, como el sodio y potasio. Estas combinaciones de materias primas son llevadas a un proceso de clinkerización o en hornos de fusión, la dosificación de éstas es proporcional a su uso en determinadas aplicaciones refractarias.

3.4 Cementos de aluminatos de calcio (CAC)

La historia de la liga hidráulica de los aluminatos de calcio nos dice que se pudieron haber descubierto en el año de 1856, cuando H.S.C. Deville preparó un crisol refractario utilizando alúmina y un concreto aluminoso. El cemento de aluminato de calcio y su producción industrial fueron patentados por Lafarge en 1908. Posterior en 1913, Lafarge tuvo su primera producción de cemento aluminoso. Sin embargo, no fue hasta 1929 en los Estados Unidos, que se fabricaron hormigones refractarios con cemento de aluminato de calcio industrial. Con muchos años de historia, los concretos refractarios elaborados con cemento aluminoso han evolucionado a partir de las formulaciones convencionales con altos contenidos de cemento a sistemas libres de cemento o con muy bajas proporciones. [12]

En los cementos de aluminatos de calcio comerciales se encuentran presentes las fases minerales: CA, CA₂, C₁₂A₇, α-Al₂O₃, C₂AS, CAS₂, C₂S, etc (C = CaO, A = Al₂O₃ y S = SiO₂). Entre las fases de los CAC más importantes están las fases de los aluminatos de calcio CA y CA₂, éstas son las responsables del fraguado y de las propiedades a temperatura ambiente.

En el mercado existen una variedad de cementos refractarios o CAC. A continuación, en la tabla 2 se especifican algunos de los más comercialmente conocidos. [13]

Tabla 2.- Especificaciones de cementos de aluminatos de calcio (Kerneos Inc).

Nombre Comercial	Composición Química % en peso (obtenidos por XRF)								Cono Pirométrico Equivalente ASTM C24	Fase Principal* y Secundarias
	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	SO ₃	K ₂ O+ Na ₂ O		
Ciment Fondu	≥ 37.0	≤ 39.8	≤ 6.0	≤ 18.5	< 4.0	< 1.5	< 0.4	< 0.4	≈ 1271 °C	CA* C ₁₂ A ₇ C ₂ S Ferrita C ₄ AF
Secar 41	≥ 43.0	≤ 40.0	≥ 4.0	≤ 10.0	< 4.0	< 1.5	< 0.3	< 0.4	≈ 1313 °C	CA* C ₂ AS
Secar 51	≥ 50.0	≤ 40.0	≤ 6.0	≤ 3.0	< 4.0	< 1.0	< 0.4	< 0.5	≈ 1410 °C	CA* C ₂ AS
Secar 71	≥ 68.5	≤ 31.0	≤ 0.8	≤ 0.4	< 0.4	< 0.5	< 0.3	< 0.5	≈ 1563 °C	CA* CA ₂
Secar 80	≥ 78.1	≤ 21.4	≤ 0.4	≤ 0.3	< 0.3	< 0.5	< 0.3	< 0.7	≈ 1779 °C	CA* A CA

Los cementos refractarios de alta pureza tienen la composición mineralógica principal CA con un porcentaje en peso de alrededor de 65 %, seguida por un 25 % de CA₂ y 10 % de A. Un dato importante a tomar en cuenta al momento de seleccionar un CAC, es el cono pirométrico equivalente, esta prueba nos da una idea del efecto de la temperatura con respecto al tiempo según el material analizado; es decir, a que temperatura el material empieza a reblandecer.

3.4.1 Hidratación de los CAC

Los aluminatos de calcio CA , CA_2 , y $C_{12}A_7$ son los principales componentes responsables de la hidratación en los CAC. [14]

La hidratación es un proceso exotérmico en donde se forman los productos o fases responsables del fraguado por medio de enlaces hidráulicos, éstos son fuente de desarrollo de propiedades en verde (propiedades antes del calentamiento o después del fraguado).

Al inicio de la hidratación se forman hidratos meta estables, que al transcurso del tiempo y el aumento de la temperatura sufren transformaciones a hidratos estables de mayor densidad, esta transición provoca cambios dimensionales y aumento de la porosidad. En la tabla 3 se especifican los productos de hidratación. [15]

Tabla 3.- Productos de hidratación y sus cambios asociados durante la conversión de fases
(C = CaO, A = Al_2O_3 y H = H_2O).

Productos de Hidratación	Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³)	ΔV (%) respecto al CAH_{10}
CAH_{10} ($CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$)	< 21	1.72	
$C_2AH_8 + AH_3$ (gel) $Ca_2Al_2O_7 \cdot 13H_2O + Al(OH)_3$ (gel)	21 - 35	1.95 – 2.42	- 37
$C_3AH_6 + AH_3$ (crist) $Ca_3Al_2(OH)_{12} + Al(OH)_3$ (crist)	> 45	2.42 - 2.52	- 53

Las fases hidratadas formadas durante el fraguado se descomponen durante el calentamiento y generan productos en forma de aluminatos de calcio altamente

reactivos, éstos son los responsables de la aglomeración cerámica (proceso de sinterización).

Cuando el cemento aluminoso es calentado después del fraguado empiezan los procesos de deshidratación, este proceso ocurre en el rango de 210 °C a 370 °C, pero a temperaturas menor o igual a 110 °C se elimina el agua que no reaccionó. A 230 °C empieza la deshidratación de la fase AH_3 y a 315 °C se da la reacción de la fase C_3AH_6 .

Al momento de iniciar el calentamiento es importante realizar un procedimiento lento con permanencias a temperaturas menores a las de las reacciones de deshidratación. El calentamiento rápido del material puede provocar presiones de vapor elevadas y explosiones en el sistema cerámico.

3.5 Componentes de los concretos refractarios.

Como ya se mencionó antes, los concretos refractarios son una combinación de agregados (material grueso 20mm – 300µm), componentes de matriz (finos <300 µm), agentes de liga y aditivos. Cada uno de los componentes del concreto refractario proporciona propiedades físicas y químicas deseables según la aplicación deseada. En la tabla 4 se proporciona un rango de composición para un concreto refractario de manera general.

Tabla 4.- Composición de componentes en un concreto refractario.

Componente	Composición (%)
Agregados	40 - 80
Modificadores	5 - 30
Agentes de liga	2 - 50
Aditivos	< 1

Los agregados son considerados el esqueleto del concreto refractario, estos son distribuidos en diferentes tamaños de grano para mejorar el empaquetamiento. Los concretos refractarios están formulados con uno o varios agregados para desarrollar las propiedades químicas, mineralógicas y físicas deseadas en la formulación del material.

En la tabla 5 se especifican los principales materiales agregados usados en la industria.

Tabla 5.- Principales agregados silico-aluminosos.

Agregado	Rango de Al_2O_3 / SiO_2 (%)	Temp de servicio máx. (° C)
Alumina-Tabular o White Fused	99 / 0	1870
Alumina-Brown Fused	94 - 98 / 1 - 2	1760
Bauxita	84 – 90 / 5 - 7	1760
Mulita	74 – 76 / 19 - 24	1760
Andalusita	57 – 61 / 38 - 40	1760
Flint Clay	40 – 47 / 49 - 55	1650
Fused Silica	0 / 99.7	1370

Entre otros materiales agregados para diferentes aplicaciones están los óxidos de magnesio utilizados en los concretos refractarios básicos y algunos provenientes de materiales no óxidos como el carburo de silicio.

Para los concretos refractarios aislantes se usan agregados ligeros para no desarrollar altas densidades o bajas porosidades en el producto final, entre las más importantes están las arcillas ligeras y las alúminas conocidas como “Bubble alumina”.

Los modificadores o materiales de relleno son materiales que generan mejoras en algunas o varias propiedades en específico, como por ejemplo control de cambios volumétricos, modificador de la química o fases minerales, mejoras de liga, etc. Se pueden adicionar uno o varios materiales modificadores según las propiedades buscadas. En la tabla 6 se enlistan los materiales modificadores más comunes.

Tabla 6.- Materiales modificadores o de relleno más comunes.

Modificador	Química	Propiedad
Alúmina Calcinada	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ajuste de la química, modificador de liga
Alúmina Reactiva	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fluidez, modificador de liga
Sílice - Cuarzo	SiO_2	Control de contracción
Sílice – microsílica	SiO_2	Fluidez, modificador de liga
Kyanita	$3 \text{ Al}_2\text{O}_3 * 3 \text{ SiO}_2$	Control de contracción, ajuste de química
Grafito - Carbono	C	Ataque a escorias

Los agentes ligantes en concretos refractarios, han ido creciendo en los últimos años. En los concretos ácidos o los basados en alúminas y sílice, el más común o el principal son los CAC. En la tabla 7 se enlistan algunos ejemplos de CAC según su pureza.

Concretos refractarios especiales se han desarrollado en los últimos 20 años usando diferentes componentes de liga para sustituir los materiales cementantes o de liga hidráulica como, por ejemplo, alúminas hidratables, geles de sílice, arcillas y ligas químicas como los ácidos fosfóricos.

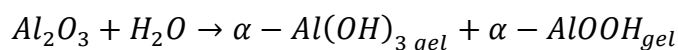
Mientras que los cementos de aluminatos de calcio siguen siendo la forma de liga más utilizada, algunos sistemas en base alúmina y sílice han adoptado el uso de otros componentes con el fin de obtener un material sin cemento.

Tabla 7.- Clasificación de CAC según su pureza.

Clasificación	Química (%)				Temperatura máx de servicio (°C)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	
Baja pureza	36 - 48	3 – 9	35 - 40	7 - 16	1370
Pureza media (50)	51 - 53	4 – 5	37 - 39	1 - 2	1540
Pureza media (60)	57 - 59	4 – 5	33 - 35	1 - 2	1540
Alta pureza (70)	69 - 72	< 0.5	27 - 29	< 0.5	1870
Alta pureza (80)	79 - 82	< 0.5	17 - 20	< 0.5	1870

Las alúminas hidratables se usan como agentes ligantes mediante procesos de hidratación. Alúminas (Al₂O₃) con fases γ o β son finamente molidas para obtener una máxima reactividad, en algunos casos son modificadas con un polímero orgánico para proporcionar una mejor resistencia a bajas temperaturas.

Los mecanismos de reacción de las alúminas hidratables se especifican a continuación:

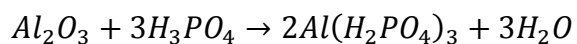


En estos materiales no es necesario un curado en húmedo, puesto que puede ser perjudicial para el desarrollo de la resistencia en verde. La deshidratación se da entre 200 °C y 300 °C. Los concretos refractarios que utilizan las alúminas hidratables desarrollan una baja permeabilidad por las partículas ultra finas utilizadas, como por ejemplo la microsílice y las alúminas reactivas adicionadas.

Por su baja permeabilidad los concretos refractarios con esta liga tienen procesos de secado muy controlados, debido a que el agua que se expulsa con el calentamiento en forma de vapor tiene menos espacios de salida y sino es

expulsada de forma eficiente puede dañar al producto. Para evitar este fenómeno, en algunos casos se adicionan fibras poliméricas con el fin de desarrollar canales de salida de vapor. [16]

Por otra parte, se puede usar el ácido fosfórico (H_3PO_4) que reacciona con los hidróxidos y óxidos formando una liga química, por ejemplo, el H_3PO_4 reacciona con $Al(OH)_3$ y el Al_2O_3 . Esta reacción con los hidróxidos de aluminio $Al(OH)_3$ es muy rápida a temperatura ambiente al contrario de la reacción con el óxido de aluminio que es más lenta. En seguida se especifica la reacción entre la alúmina y el ácido fosfórico.



En algunos casos se pueden mezclar la liga hidráulica por medio de un cementante y la liga química por fosfatos. Esta mezcla acelera el fraguado puesto que la hidratación del cemento produce $Al(OH)_3$, el cual reacciona rápidamente con el ácido fosfórico.

El ultimo componente de los concretos refractarios son los aditivos, estos tienen un objetivo en específico como, por ejemplo: mejorar la fluidez, control del fraguado (acelerante o retardante), reducción de agua de mezcla, estabilizador de pH, etc. En la tabla 8 se mencionan algunos aditivos comunes y su función.

En la práctica se pueden usar uno o varios aditivos para el mismo concreto refractario, éstos son adicionados en pequeñas proporciones, típicamente $> 0.2 \%$, su grado de efectividad está directamente relacionado a la cantidad añadida.

Tabla 8.- Aditivos para concretos refractarios.

Aditivo	Función				
	Acelerante	Retardante	Control pH	Reductor de Agua	Modificador reológico
Carbonato de Litio	O				
Hidróxido de Calcio	O		O		
Carbonato de Sodio	O		O		
Bicarbonato de Sodio			O		
Citrato de Sodio		O		O	O
Fosfato de Sodio		O		O	O
Poliacrilato de Sodio				O	O
Policarboxilato				O	O
Ácido cítrico		O			
Ácido bórico		O			



Metodología Experimental

4.1 Introducción

En este capítulo se describen los pasos y procedimientos experimentales llevados a cabo para la realización de este proyecto de investigación.

El proyecto en sí, cuenta con 7 pasos fundamentales en donde se especifican los procedimientos y técnicas de caracterización que se usaron según los requerimientos de cada una de las pruebas. En general, los materiales se analizaron con técnicas tales como: difracción de rayos-X (DRX), análisis térmico simultáneo (DTA-TGA), fluorescencia de rayos-X (FRX), ensayos mecánicos (resistencia a la compresión en frío-CCS y módulo de ruptura en frío-MOR) y evaluaciones de porosidad y densidad.

4.2 Descripción de materias primas

Dado que el objetivo de la presente investigación se centra en el desarrollo de un concreto refractario con contenidos de material de rechazo proveniente de una porcelana electrotécnica, fue necesario la elaboración de mezclas cerámicas refractarias haciendo uso de 6 materias primas: secar 80, microsilíce, “flint clay”, bauxita, kyanita y porcelana de rechazo.

En la mezcla refractaria, el secar 80 cumple con la función de material ligante. Este cemento de aluminato de calcio (CAC) de liga hidráulica se adicionó en un

porcentaje superior al 10 %. Dicho porcentaje de adición usado para la elaboración de mezclas, hace que el producto refractario desarrollado sea considerado dentro de la categoría de un concreto refractario convencional o denso.

La microsílíce es un polvo fino con fase amorfa que tiene propiedades ligantes. Este material se adiciona en bajos porcentajes ($< 4\%$), por ser un polvo fino, este se acomoda en espacios muy reducidos, dentro de la mezcla, llenando los huecos que se puedan presentar en el acomodo u ordenamiento de las partículas que interactúan en el sistema cerámico refractario. Se ha comprobado que la adición de este material genera aumento de las propiedades mecánicas a bajas y altas temperaturas, así como la reducción de la porosidad. [17], [18]

El “flint clay”, también conocida como arcilla dura, debe su nombre a su excelente dureza. Este es un componente importante en la industria refractaria debido a su buena plasticidad y moderadas contracciones. Este tipo arcilla presenta muy buenas características y afinidad al ser mezclada con agua.

La bauxita, es un mineral con altos contenidos de alúmina (Al_2O_3), de hecho, es un mineral, el cual está constituido principalmente por óxidos de aluminio hidratados. Por sus altos contenidos de alúmina, este material es usado comúnmente en la industria refractaria para la producción de refractarios ácidos. La bauxita es también usada para la fabricación de cemento de aluminato de calcio (CAC), arcillas calcinadas y alúminas hidratables. Para el desarrollo de este proyecto de investigación se utilizó una bauxita calcinada.

La kyanita pertenece al grupo de los minerales con composiciones de silicatos de aluminio o materiales silico aluminosos ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), entre otros minerales de este grupo está la silimanita y andalusita. Este tipo de minerales, al verse influenciados por un tratamiento a altas temperaturas por un tiempo suficientemente largo, son alterados y sufren cambios en su estructura cristalina al grado de transformarse en

aproximadamente 88 % de fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y 12% de sílice (SiO_2) libre. La kyanita se disocia en mulita y sílice a 1325 °C y la silimanita y andalusita a 1530 °C y 1350 °C respectivamente. [19]

La fase mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) rara vez ocurre como mineral en la naturaleza, aunque a veces está presente en algunas materias primas. Es un producto con excelentes propiedades mecánicas y es termodinámicamente estable. Esta fase se obtiene de la reacción a altas temperaturas entre la sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3). La mulita es considerada como un material estructural de alta temperatura debido a sus buenas propiedades. En los concretos refractarios la fase mulita se forma in. Situ. a una temperatura igual o superior a los 1300 °C.

Los cristales de mulita crecen con morfología de agujas alargadas que generan una fuerte unión refractaria, esto mejora las propiedades mecánicas y genera puntos más fuertes en la microestructura de la matriz cerámica refractaria. [20]

En los materiales refractarios silico-aluminosos, la formación de la fase mulita es de vital importancia como fase de unión y alta refractariedad. También presenta baja expansión térmica, buena estabilidad química a altas temperaturas y excelente resistencia mecánica.

En resumen, la formación de mulita es crucial en los materiales refractarios con altos contenidos de alúmina. En general, se categorizan como refractarios de alta alúmina aquellos materiales que tienen porcentajes igual o superior a un 50 % de Al_2O_3 en cualquier tipo de fase mineralógica.

La porcelana de reciclaje “chamota” es un material cerámico de rechazo proveniente de la industria de la producción de aisladores eléctricos cerámicos. Dicha porcelana es de origen silicosa sinterizada a una temperatura de 1250 °C, cuyas fases cristalinas principales son el cuarzo y la mulita. Se pretende que esta

materia prima proporcione mejoras a las propiedades del concreto refractario convencional.

4.3 Caracterización de las materias primas

El primer paso metodológico para la caracterización de la materia prima fue recurrir al uso de la técnica de fluorescencia de rayos-X (XRF por sus siglas en inglés) para conocer la composición química de cada material.

Así mismo, con la finalidad de identificar las fases cristalinas presentes en cada materia prima se llevó a cabo dicho estudio a través del uso de la técnica de difracción de rayos-X.

Cabe mencionar que todas las materias primas usadas en esta investigación a excepción de la “chamota” son materiales usados en la industria refractaria, las cuales fueron proporcionados por parte de AP Green de México, hoy en día operando bajo el nombre de HarbisonWalker International. La “chamota” es un material de rechazo proporcionado por la empresa CELECO, líder en la fabricación de aisladores eléctricos cerámicos.

4.3.1 Composición química (fluorescencia de rayos-X)

La espectrometría de fluorescencia de rayos-X es una técnica de espectroscopía atómica. Ésta se basa en las transiciones de electrones de los átomos que se producen cuando una radiación electromagnética de cierta energía incide con el material en estudio, produciendo una excitación del átomo, el cual pasa de un estado basal (estable) a otro de mayor energía (inestable) de lo que resultan transiciones en diferentes estados energéticos en el átomo, los cuales son únicos para cada átomo en particular. Esta característica se utiliza para la identificación de los compuestos que queremos analizar, por lo que es de gran utilidad en el análisis cualitativo. La cuantificación o análisis cuantitativo de diferentes elementos

o compuestos se puede llevar acabo utilizando métodos espectroscópicos de absorción y emisión. Los de absorción atómica se basan en la cantidad de energía que absorbe el compuesto al pasar de un estado de menor energía otro de mayor energía. En los casos de espectroscopia de emisión, donde se incluye la espectrometría de fluorescencia de rayos-X, se cuantifica la energía liberada en forma de fluorescencia cuando el electrón pasa de un orbital de mayor energía a otro de menor energía. En este caso específico se requiere de una radiación de rayos-X para producir fluorescencia en determinados materiales; la cual se utiliza con fines de identificación y de cuantificación. Entre las técnicas de espectroscopia atómica utilizadas convencionalmente para el análisis elemental (de elementos) están las de absorción atómica y la de inducción de plasma acoplado. Estas dos tienen la gran desventaja de ser destructivas; esto es, la muestra es destruida durante su análisis, lo que se traduce en la pérdida de la muestra. Cuando se dispone de muy poca cantidad de muestra o bien es una muestra valiosa desde el punto de vista económico, histórico, religioso o artístico es deseable contar con técnicas que nos permitan su análisis sin destruirlas. En áreas como la medicina forense, arqueología, numismática o en el análisis de valiosas obras de arte entre otras, es deseable esta característica y la fluorescencia de rayos-X nos la brinda.

La fluorescencia de rayos-X requiere de una energía muy grande de ionización específica y la radiación de rayos-X es lo suficientemente energética. Los análisis por XRF demandan una excitación inicial para el elemento de interés y la energía mínima de los rayos-X es de 100 eV. Esta energía es de 4 a 25 veces más grande que la requerida para la disociación de un enlace covalente típico y la energía de ionización del electrón de valencia de un átomo, respectivamente. Comparando, la energía de un rompimiento de un enlace carbono-carbono (C - C) es de 3.6 eV, y la energía de ionización más grande corresponde al elemento helio con 24.6 eV. De aquí, que la energía de excitación de los rayos-X es lo suficientemente energética para remover los electrones cercanos al núcleo en un átomo.

Para que se dé el proceso de fluorescencia de rayos-X, primero tiene que ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. La absorción fotoeléctrica por la

muestra sucede cuando un fotón altamente energético proveniente de una radiación de rayos-X interactúa con la materia. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas K o L es expulsado del átomo. En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos-X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado. Después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se reestablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenan el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al del electrón saliente hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de rayos-X. Precisamente, este proceso de emitir rayos-X es conocido como fluorescencia de rayos-X. El fotón de rayos-X emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre las dos energías de enlace de un electrón de las capas interna y adyacente, y esta energía es única para cada elemento.

Análisis cuantitativo y cualitativo resultan posibles con XRF. Estas transiciones discretas de rayos-X discutidas arriba son utilizadas para el análisis elemental cualitativo. El espectro de emisión de rayos-X característico es relativamente sencillo y la emisión de rayos-X es gobernada por las reglas de selección definidas por la teoría de la mecánica cuántica. Así, la energía de los rayos-X emitida es convertida a longitud de onda específica, la cual es única para cada elemento y esto nos permite hacer una clara e inequívoca identificación de los elementos presentes en el material a analizar. Además de utilizar la energía o longitud de onda de los rayos-X emitidos para la identificación de elementos, la intensidad de los rayos-X permite el análisis cuantitativo. Las intensidades de los rayos-X son directamente proporcionales a la concentración del elemento. En cuanto más intensa es la emisión o fluorescencia en mayor cantidad se encuentra el elemento a cuantificar.

Para la cuantificación elemental en una muestra se requieren de estándares; eso es, un determinado elemento en algún material en concentraciones conocidas. Los estándares se utilizan para hacer una comparación directa con la muestra a analizar. Esto se realiza mediante la comparación con una curva de calibración.

Entre las ventajas de la fluorescencia de rayos-X, podemos destacar que su campo de aplicación es para cualquier elemento de número atómico mayor que 4 (berilio). Su simplicidad reside en que el espectro de emisión de rayos-X es muy sencillo de obtener y de interpretar, por lo que la posición de las líneas no depende del tipo de compuesto ni por el estado físico que presente. Las interferencias espectrales son relativamente infrecuentes, aunque hay que considerar los posibles efectos de matriz que pueden suponer efectos de absorción y de refuerzo de las líneas analíticas. Se trata de un método no destructivo en el sentido de que la muestra no sufre daños durante el análisis. Es además no destructivo en el sentido de que frecuentemente no es necesaria la toma de muestras, por lo que el equipo puede ser dispuesto para acomodar objetos de grandes dimensiones. Las muestras ya evaluadas pueden volver a analizarse las veces que se desee sin que sufran daños (muestras patrones, piedras preciosas, pruebas judiciales, objetos de arte, antigüedades, etc). Existen ciertas limitaciones a este carácter no destructivo, ya que algunos materiales pueden deteriorarse cuando están sometidos durante largos periodos a una intensa irradiación con rayos-X. Las muestras pueden encontrarse en una gran variedad de formas, tales como sólidos, pastillas, polvos, líquidos, películas finas e incluso gases. El material puede ser metal, mineral, cerámico, vidrio, plástico, tela, papel, etc. La forma y tamaño también puede ser muy variable. Es aplicable a un rango de concentraciones amplio, desde 0.001 % hasta 100 %, en los casos más favorables. Es suficiente la construcción de una única recta de calibrado para todo el intervalo de concentraciones sin necesidad de dividirlo por zonas. La sensibilidad es mayor cuanto mayor es el número atómico del elemento presente y menores los números atómicos de los que forman la matriz.

El análisis de fluorescencia de rayos-X es lo bastante preciso como para competir en exactitud con los métodos químicos por vía húmeda para el análisis de los constituyentes principales. Por otro lado, es difícil detectar un elemento que esté presente en menos de 100 ppm. El método es atractivo para elementos que no tienen métodos químicos húmedos precisos, elementos tales como sodio, niobio, tántalo y las tierras raras. A menudo se utiliza como un procedimiento complementario de la espectrometría de emisión óptica, particularmente para los constituyentes principales, y también para el análisis de muestras no metálicas, ya que ésta no necesita ser un conductor eléctrico.

Con el fin de conocer la composición química de las materias primas utilizadas en este proyecto de investigación, se realizó un análisis de fluorescencia de rayos-X mediante el uso de un espectrómetro marca Philips modelo PW 2400.

Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla 9. Es importante señalar que la materia prima proviene de recursos naturales (grado industrial) y no de grado analítico.

Por otra parte, los resultados del análisis químico fueron de suma importancia no solo para conocer la composición de la materia prima, sino para la selección de la materia prima que se reemplazaría a la postre por la porcelana de reciclaje (“chamota”) y crear un concreto refractario sustentable; en este caso la materia prima seleccionada fue el “flint clay”.

Tabla 9.- Composición química de las de las materias primas (% en peso).

Material	Secar 80	Microsilica	Flint Clay	Bauxita	Kyanita	Chamota
SiO₂	0.40	94.33	47.85	9.18	41.20	69.56
Al₂O₃	78.76	0.78	43.59	81.17	54.73	21.37
Fe₂O₃	0.61	1.04	2.23	4.93	1.47	1.63
CaO	17.80	0.72	0.14	0.12	0.11	0.49
MgO	0.17	0.61	0.22	0.00	0.00	0.26
SO₃	0.04	0.18	0.04	0.01	0.15	0.03
Na₂O	1.26	0.19	0.00	0.00	0.08	2.58
K₂O	0.00	0.49	0.65	0.00	0.00	2.14
P₂O₅	0.11	0.07	0.20	0.09	0.14	0.16
Cr₂O₃	0.18	0.04	0.28	0.66	0.20	0.18
Mn₂O₃	0.00	0.10	0.00	0.04	0.00	0.00
TiO₂	0.00	0.00	2.40	3.29	1.46	0.87
ZrO₂	0.00	0.00	0.13	0.29	0.05	0.17
P. x l.	0.65	1.46	2.24	0.21	0.4	0.55
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

4.3.2 Difracción de rayos-X (DRX)

El conocimiento actual de las estructuras cristalinas se ha obtenido principalmente por la técnica de difracción de rayos-X, la cual utiliza radiación de la misma longitud de onda que la distancia entre los planos de la red cristalina para identificar sus características más importantes. Dado esta similitud, pueden generarse señales de difracción o reflexiones reforzadas de intensidad variable que pueden producirse cuando un haz de rayos-X está en contacto con un sólido cristalino.

Los rayos-X tienen energías que van desde aproximadamente 100 eV a 10 MeV y se clasifican como ondas electromagnéticas que se diferencian de las ondas de radio, luz y rayos gamma en su longitud de onda y energía. Los rayos-X están en el rango de longitud de onda que varía entre 10 y 10^{-3} nm.

Los rayos-X son generados cuando partículas cargadas con alta energía, electrones acelerados con un potencial en el rango de decenas de kV, colisionan con un metal objetivo. La parte donde se generan los electrones es conocida como cátodo y usualmente es un filamento de Tungsteno, estos electrones colisionan en un ánodo o metal objetivo, usualmente cobre.

El espectro resultante de rayos-X tiene dos tipos de radiación, radiación continua o “White radiation” y radiación característica o longitud de onda fija (monocromática).

En general, la mayoría de la energía que se genera con la interacción de los electrones con el ánodo se convierte en calor, solo aproximadamente el 1 % se transforma en rayos-X. En la figura 2 se muestra un esquema del proceso de generación de rayos-X.

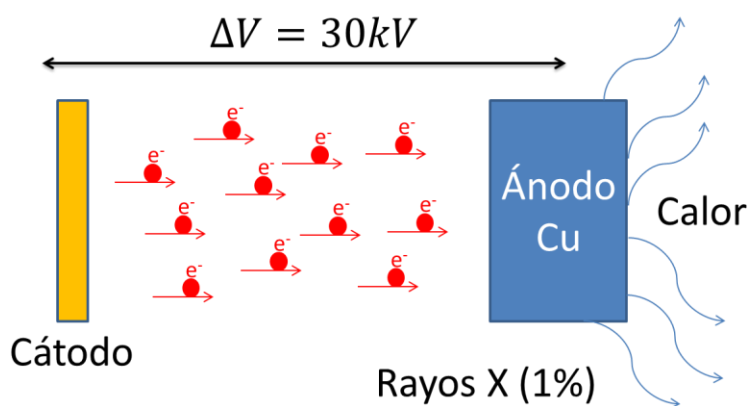


Figura 2.- Esquema de producción de rayos-X.

Los rayos-X generados para el análisis experimental de difracción, son usualmente producidos con un ánodo de cobre. Los electrones que inciden en el ánodo tienen la suficiente energía para ionizar los niveles más bajos de energía, como por ejemplo los electrones del orbital “s” de la capa “K”, En la figura 3 se muestra un esquema representativo del proceso a nivel atómico para la generación de los rayos-X.

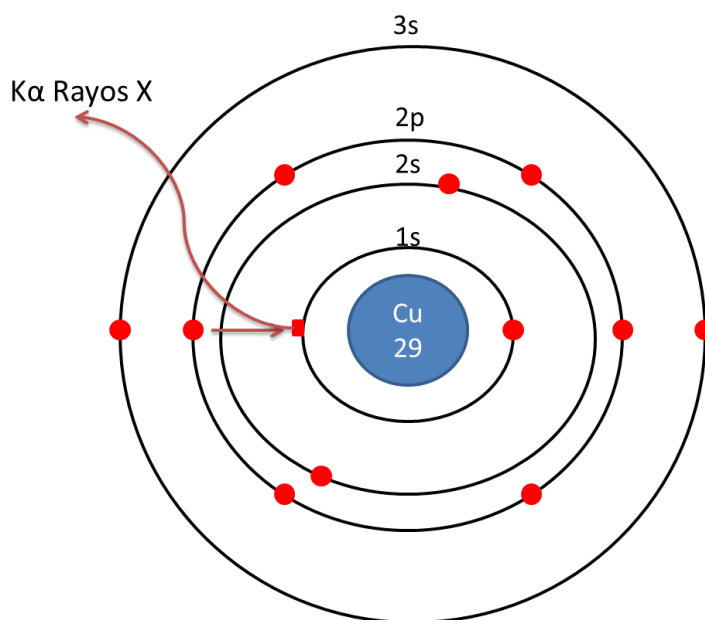


Figura 3.- Generación de rayos-X de Cu $k\alpha$.

Después de la interacción de los electrones con el ánodo y la salida de un electrón de la capa de menor energía, uno de alguna capa u orbital de mayor energía, como por ejemplo el orbital 2p, ocupa el espacio desocupado de la capa de menor energía 1s. Por causa de que el electrón del orbital 2p tiene mayor energía, la transición viene acompañada con la liberación de energía que aparece como radiación X. Las transiciones de energía generan un espectro característico según el material del ánodo, en la figura 4 se muestra la radiación característica del cobre.

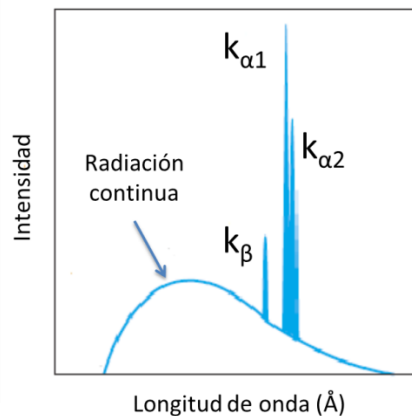


Figura 4.- Radiación característica del cobre (Cu).

La transición del cobre $2_p \rightarrow 1_s$ es conocida como k_{α} y tiene una longitud de onda de 1.5418 \AA y la transición $3_p \rightarrow 1_s$ es conocida como k_{β} con un valor de 1.3922 \AA . La radiación k_{α} ocurre con mayor frecuencia que la k_{β} , por este motivo la k_{α} es la de mayor interés para la técnica de difracción de rayos-X. La transición $2_p \rightarrow 1_s$ tiene dos posibilidades con cambios de energía muy pequeños, esto por los dos posibles estados espín del electrón. Estas dos son conocidas como $k_{\alpha 1}$ y $k_{\alpha 2}$, con valores de 1.54051 \AA y 1.54433 \AA respectivamente.

Las longitudes de onda de los metales más comúnmente utilizados para la generación de rayos-X se enlistan en la tabla 10, de igual manera se especifica los filtros usados para cada uno de ellos. Los filtros tienen el fin de generar un haz monocromático filtrando la sección del espectro sin interés para el análisis.

Tabla 10.- Longitudes de onda de rayos-X de materiales de uso común.

Ánodo	$k_{\alpha 1}$ (Å)	$k_{\alpha 2}$ (Å)	Filtro
Cr	2.2896	2.2935	V
Fe	1.9360	1.9399	Mn
Co	1.5405	1.5443	Ni
Mo	0.7093	0.7135	Nb
Ag	0.5594	0.5638	Pd

El haz monocromático de rayos-X se genera filtrando toda la señal que no proviene de la transición $2_p \rightarrow 1_s$ o k_{α} . Para lograr esto, se utilizan filtros ya establecidos, por ejemplo: para el cobre se utiliza un filtro de níquel, este elimina las señales indeseadas en dependencia del espectro del metal ánodo. Este filtro absorbe la radiación k_{β} y la mayor parte de la radiación continua, generando así un haz monocromático como se muestra en la figura 5.

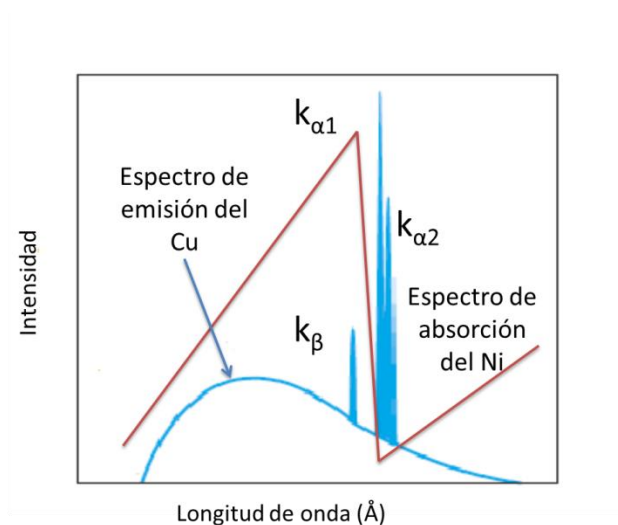


Figura 5.- Uso de Ni para filtrar Cu k_{β} y radiación continua.

Los rayos-X generados por el ánodo salen del tubo a través de una ventana de berilio que deja pasar la radiación generada.

La absorción de los rayos-X al pasar por un material, depende del peso atómico. El berilio tiene un número atómico de 4, entre más grande sea el número atómico, más absorción de rayos-X se presenta, por esta razón se usa un filtro con un peso molecular anterior del metal objetivo, con esto garantizamos solo absorber la señal indeseada. Por ejemplo, el cobre tiene un número atómico de 29 y el níquel de 28.

Por otro lado, tenemos al plomo con un número atómico de 82, este elemento es muy utilizado como material filtro de rayos-X por su alto número atómico, este elemento está presente en la carcasa y vidrio exterior de los equipos de difracción para impedir la salida de estos al espacio de trabajo exterior.

Mientras que el tubo de rayos-X está en funcionamiento, es necesario tener una refrigeración continua en el ánodo, puesto que solo el 1 % de la energía se transforma en rayos-X y la mayor parte se transforma en calor que podría fundir el ánodo. El sistema de enfriamiento se basa en agua circulando por el interior del tubo en la parte del ánodo. En la figura 6 se muestra un esquema del funcionamiento y sistema del tubo de rayos-X.

Es de suma importancia conocer la técnica de difracción de rayos-X y su relación con el análisis de las estructuras cristalinas, para esto, se deben conocer las condiciones geométricas óptimas para que se produzcan los rayos difractados.

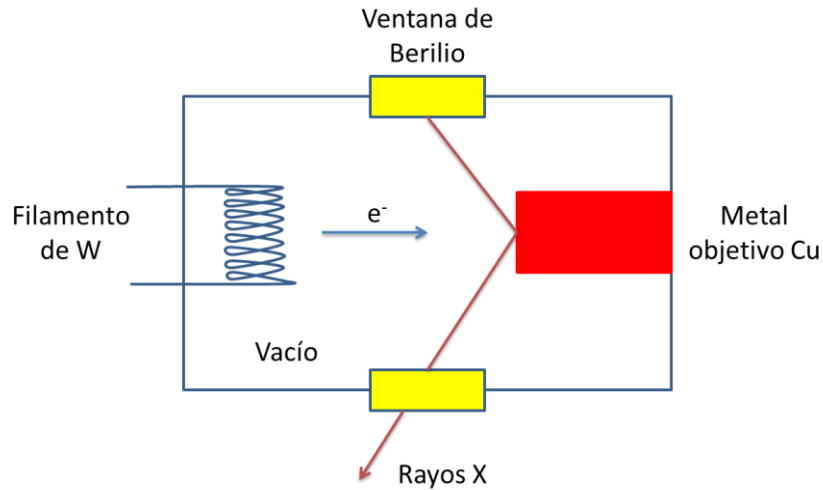


Figura 6.- Diseño esquemático de un tubo de rayos-X.

En la figura 7 se muestra un esquema donde un haz de rayos-X monocromático incide en una estructura cristalina. En esta figura las líneas horizontales representan un conjunto de planos cristalinos paralelos con índices de Miller (hkl).

Cuando un haz de rayos-X monocromático de longitud de onda λ incide en este conjunto de planos con un ángulo tal que las trayectorias de las ondas que abandonan los diferentes planos no están en fase, figura 7(a), no se producirá reforzamiento del haz, a esto se le llama interferencia destructiva.

Por otro lado, si las trayectorias de las ondas reflejadas por los diferentes planos están en fase, figura 7(b), tiene lugar un reforzamiento del haz o bien se da una interferencia constructiva.

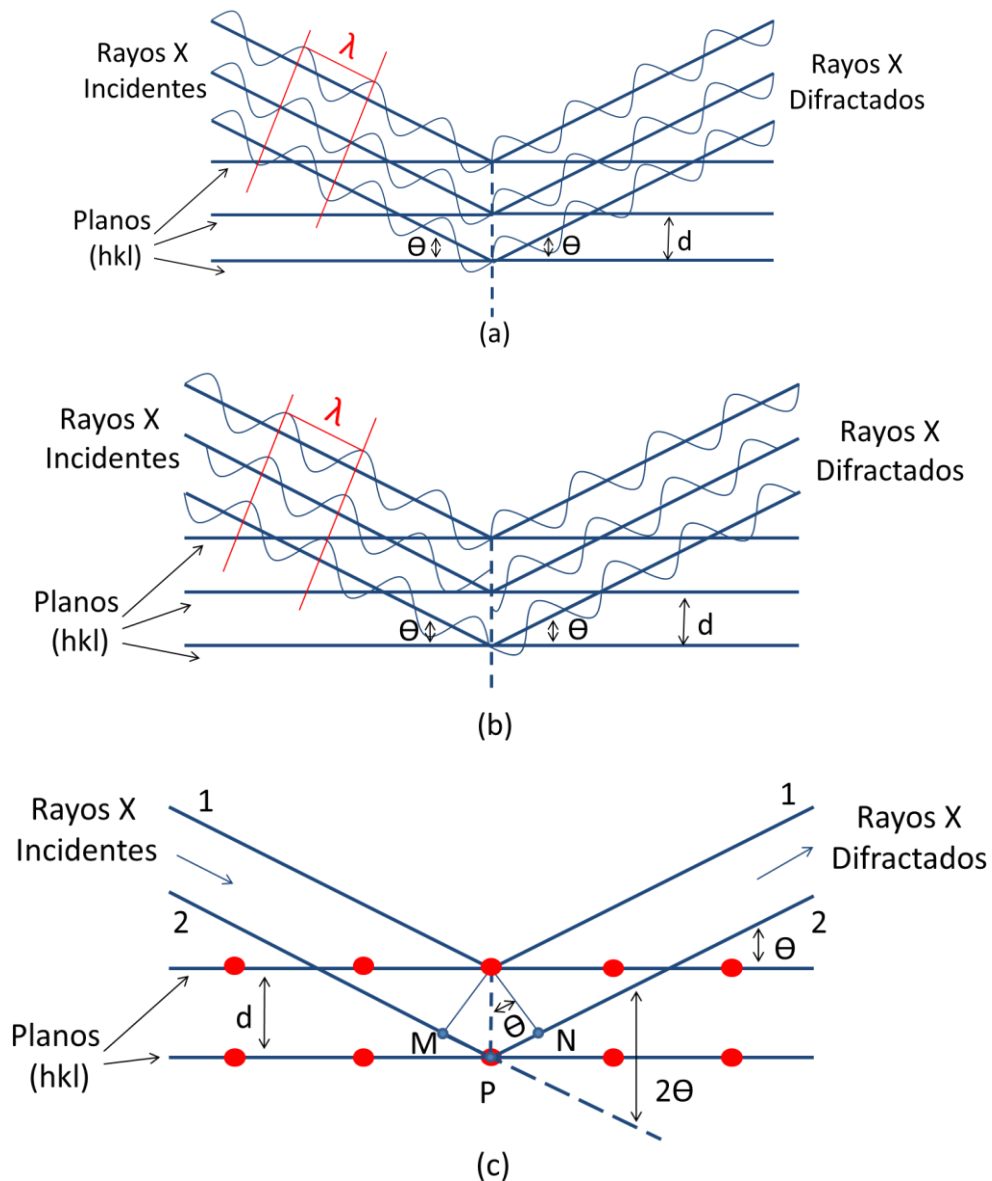


Figura 7.- Reflexión de un haz de rayos-X por los planos (hkl) de un cristal, (a) interferencia destructiva, (b) interferencia constructiva y (c) esquema Ley de Bragg.

Analizando el esquema de la figura 7 (c) y observando los rayos X incidentes en fase 1 y 2, la distancia adicional recorrida por el rayo 2 es igual a $\overline{MP} + \overline{PN}$ que debe ser igual a un número entero de longitudes de onda λ .

$$n\lambda = MP + PN$$

Donde $n = 1, 2, 3, \dots, n$ y se llama orden de difracción. Dado que \overline{MP} y \overline{PN} equivalen a d_{hkl} (distancia interplanar) multiplicado por el seno (θ), la condición de interferencia constructiva se convierte en:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta$$

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Esta ecuación es conocida como la ley de Bragg, esta relaciona la longitud de onda con la distancia interplanar y el ángulo de incidencia de los planos cristalográficos de las estructuras de los sólidos cristalinos.

Mediante la técnica de difracción de rayos-X usando el método de polvos, se identificaron las fases presentes en las materias primas utilizadas para el desarrollo de esta investigación. Esta técnica permite la identificación de fases por medio de la comparación de patrones de difracción de rayos-X obtenidos de una muestra desconocida con los patrones de referencia de diferentes fases almacenadas en una base de datos.

El equipo de difracción de rayos-X utilizado para la caracterización fue un difractómetro Empyrean de PANalytical con radiación de Cu ($K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) trabajando con 45 kV, 40 mA y un detector PIXcel 1D. El barrido se realizó en un rango 2Theta de 10° a 100° con un paso de 0.01 y 20s de permanencia en modo continuo.

Cabe recordar que las 6 materias primas usadas para la elaboración del concreto refractario son: chamota (material de rechazo), secar 80, microsílice, “flint clay”, bauxita y kyanita.

4.3.2.1 Difracción de rayos-X de la “chamota” (material de rechazo)

La “chamota” como ya fue mencionado con anterioridad es el material de rechazo proporcionado por la empresa CELECO, este material proviene de las piezas de rechazo por no aprobar los estándares de calidad requeridos por la industria de la elaboración de aisladores porcelánicos eléctricos.

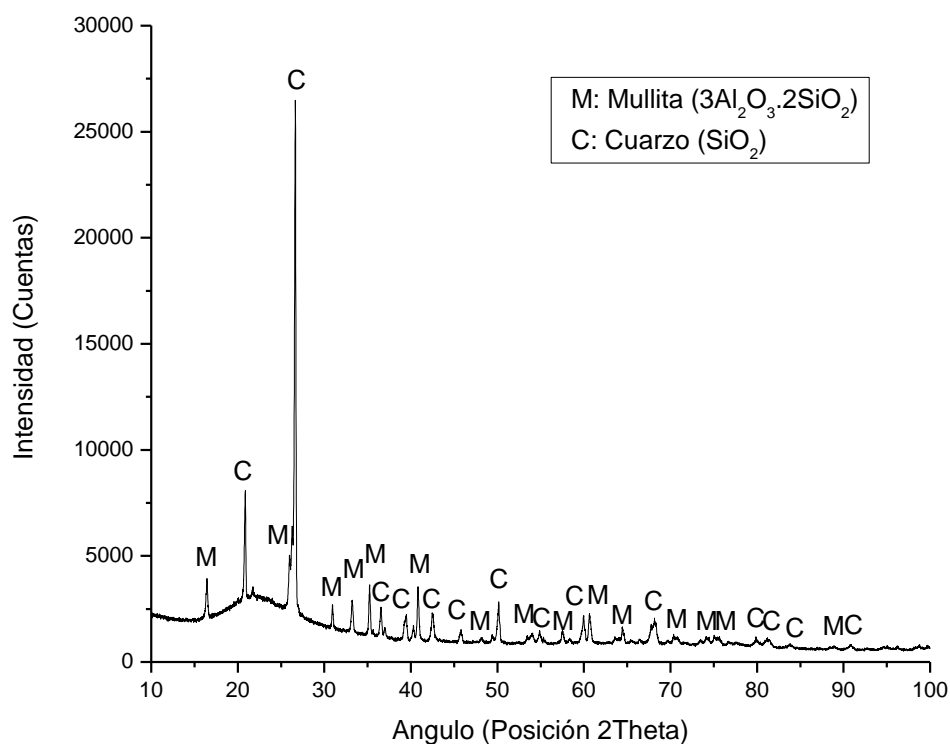


Figura 8.- Patrón de difracción de rayos-X “chamota”.

En la figura 8 se muestra el patrón de difracción de rayos-X obtenido para la “chamota”. Mediante el análisis se pudo confirmar que las reflexiones del

difractograma corresponden a las fases: SiO_2 cuarzo (ICDD código de referencia 01-087-2096) y la fase del sistema alúmina-silica (mulita) $\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$ (ICDD código de referencia 01-083-1881).

En la tabla 11 se enlistan los parámetros y características de las fases presentes en la “chamota”.

Tabla 11.- Fases cristalográficas obtenidas del patrón de difracción “chamota”.

Código de Referencia ICDD	Formula Química	Nombre Mineral	Sistema Cristalino	Grupo Espacial
01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Mulita	Ortorrómbico	Pbam
01-087-2096	SiO_2	Cuarzo	Hexagonal	P3221

4.3.2.2 Difracción de rayos-X para el secar 80

El secar 80 es el material ligante del sistema cerámico refractario, esta materia prima es un cemento con altos contenidos de alúmina o cemento aluminoso. La marca secar 80 es propiedad de la empresa Kerneos Inc. En la figura 9 se muestra el patrón de difracción obtenido y las fases mineralógicas encontradas.

El análisis de difracción de rayos-X para el secar 80 nos proporcionó la identificación de las siguientes fases: aluminatos de calcio CA (ICDD Código de Referencia 01-076-7124), CA_2 (ICDD Código de Referencia 01-089-3851) y la fase corindón- Al_2O_3 (ICDD Código de Referencia 00-043 1484).

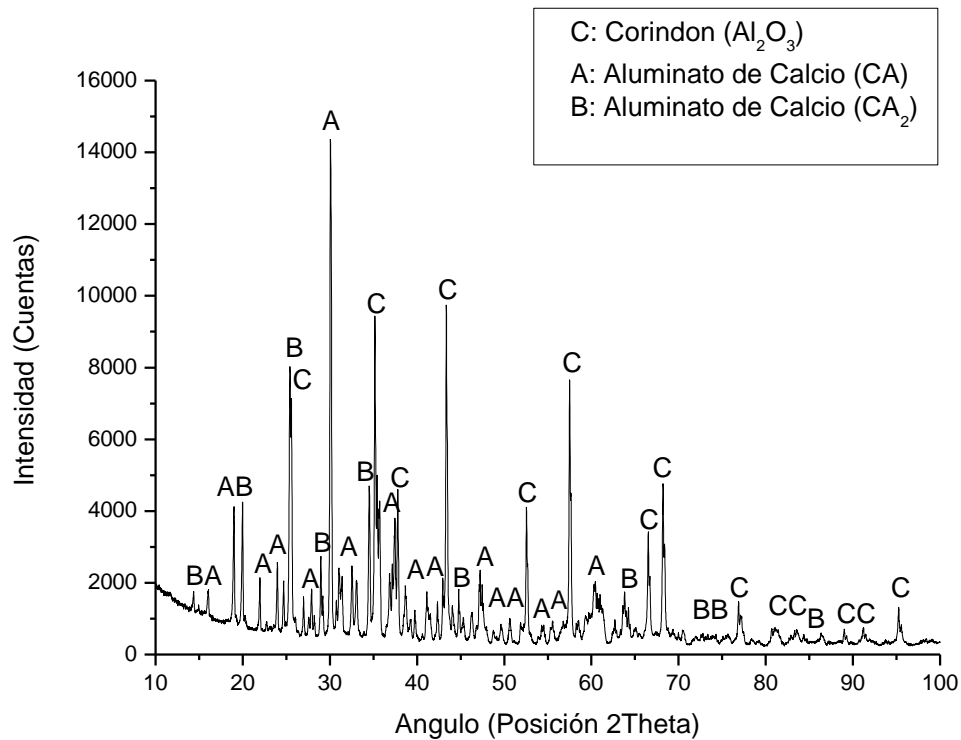


Figura 9.- Patrón de difracción de rayos-X “secar 80”.

El secar 80 es considerado como un cemento aluminoso de alta pureza, esto se puede corroborar al estar presentes las fases CA y CA_2 . Estas fases son las causantes de la hidratación y el desarrollo tanto de la liga hidráulica como el fraguado a temperatura ambiente.

En la tabla 12 se mencionan los parámetros de las fases identificadas para el secar 80.

Tabla 12.- Fases cristalográficas obtenidas del patrón de difracción “secar 80”.

Código de Referencia ICDD	Formula Química	Sistema Cristalino	Nombre Mineral	Grupo Espacial
01-076-7124	Ca (Al ₂ O ₄)	Monoclínico	Aluminato de Calcio	P21/n
01-089-3851	CaO (Al ₂ O ₄) ₂	Monoclínico	Aluminato de Calcio	C2/c
00-043-1484	Al ₂ O ₃	Romboédrico	Corindón	R-3c

4.3.2.3 Difracción de rayos-X de la microsílíce

La microsílíce o sílica fume está constituida en su mayoría por sílice amorfa (SiO₂). Las fases amorfas en difracción de rayos-X generan un background en forma de joroba (halo amorfo) denotando la falta de periodicidad y acomodo cristalino en el material analizado.

La microsílíce es adicionada a la mezcla refractaria para contribuir al desarrollo de una mejorada liga cerámica en el cuerpo. Así mismo, esta materia prima aporta mejoras en la distribución de partícula al ser un polvo muy fino, el cual puede incrustarse en los huecos más pequeños formados de la interacción de todas las partículas de la mezcla.

En la figura 10 se muestra el resultado obtenido del análisis de difracción de rayos-X para la microsílíce.

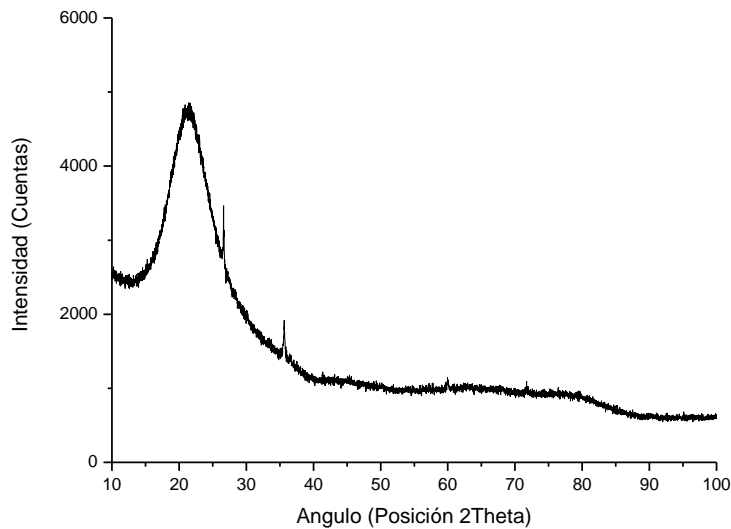


Figura 10.- Patrón de difracción de rayos-X “microsilice”.

4.3.2.4 Difracción de rayos-X del “flint clay”

El “flint clay” es una arcilla muy utilizada en la industria refractaria, para este caso se utilizó uno del tipo calcinado. Este tipo de materia prima aporta importantes características en el proceso mezclado contribuyendo al desarrollo de la plasticidad.

En la figura 11 se muestran los resultados del análisis de difracción de rayos-X para el “flint clay”. El difractograma dio como resultado las fases: mulita- $\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$ (ICDD Código de Referencia 01-083-1881), cristobalita- SiO_2 (ICDD código de referencia 00-027-0605) y rutilo- TiO_2 (ICDD código de referencia 03-065-0191).

El “flint clay” calcinado, al ser una arcilla calcinada, presenta la fase mulita, la cual se forma por las temperaturas de calcinado a partir de los minerales presentes en el material sin calcinar. El “flint clay” no calcinado presenta como fase principal la halloysite, el cual es un silicato de aluminio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

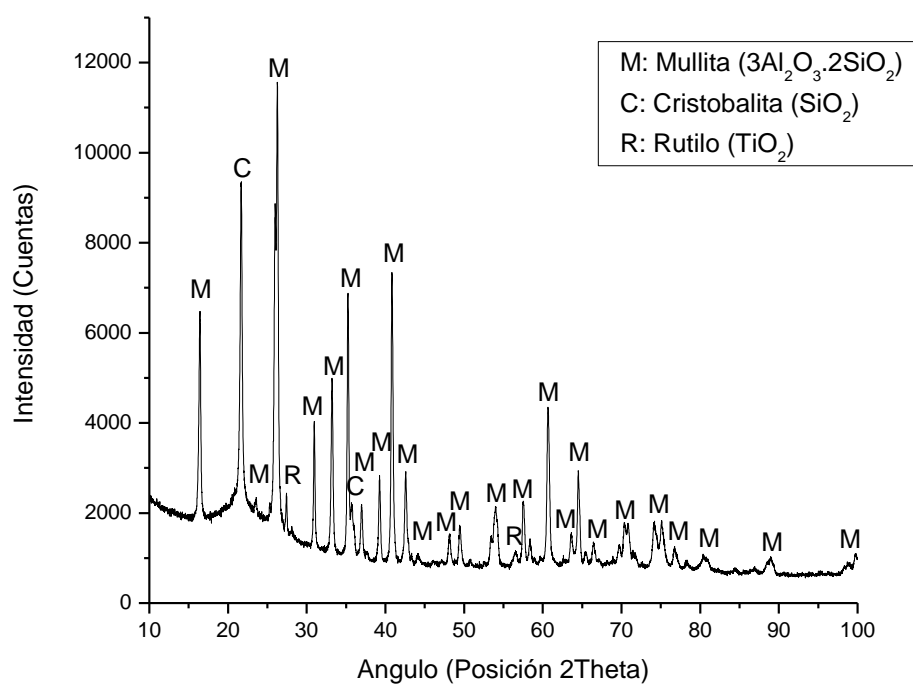


Figura 11.- Patrón de difracción de rayos-X “flint clay calcinado”.

En la tabla 13 se muestran los parámetros de las fases identificadas para el “flint clay” calcinado.

Tabla 13.- Fases cristalográficas obtenidas del patrón de difracción “flint clay calcinado”

Código de Referencia ICDD	Formula Química	Sistema Cristalino	Nombre Mineral	Grupo Espacial
01-083-1881	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Ortorrómico	Mullita	Pbam
00-027-0605	SiO_2	Cúbico	Cristobalita	Fd-3m
03-065-0191	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm

5.3.1.5 Bauxita Calcinada

La bauxita calcinada es la materia prima con mayor contenido de alúmina (Al_2O_3). Esta materia prima es utilizada en los refractarios de alta alúmina como mayor portador de óxidos de aluminio. El proceso de calcinado de la bauxita elimina los hidratos que se encuentran en el material en verde, como por ejemplo óxidos de aluminio hidratados.

En la figura 12 se muestra la gráfica obtenida por difracción de rayos-X para la bauxita calcinada.

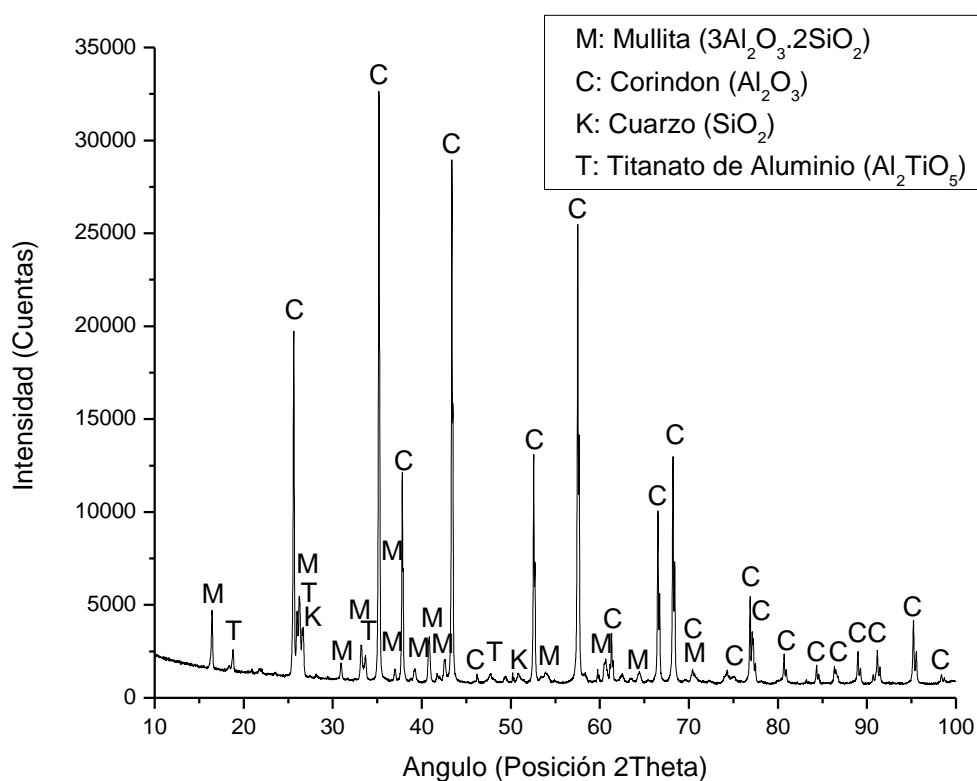


Figura 12.- Patrón de difracción de rayos-X “bauxita calcinada”.

En el análisis de DRX de la bauxita calcinada se encontraron las fases corindón Al_2O_3 (ICDD Código de Referencia 01-070-7049), mulita $\text{Al}_{4.68}\text{O}_{9.66}\text{Si}_{1.32}$ (ICDD Código de Referencia 01-074-4146), titanato de aluminio Al_2TiO_5 (ICDD Código de Referencia 01-076-8797) y cuarzo SiO_2 (ICDD Código de Referencia 01-085-0865).

La bauxita sin calcinar está formada en su mayoría por hidróxidos de aluminio como la fase gibbsita y tiene diferentes grados de impureza, la cual esta denominada según la región del recurso natural. La materia prima utilizada para esta investigación es una bauxita calcinada, las fases identificadas provienen del tratamiento térmico y de la descomposición de las fases en estado natural.

En la tabla 14 se enlistan algunos parámetros de las fases identificadas para la bauxita calcinada.

Tabla 14.- Fases cristalográficas obtenidas del patrón de difracción “bauxita calcinada”.

Código de Referencia ICDD	Formula Química	Sistema Cristalino	Nombre Mineral	Grupo Espacial
01-070-7049	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
01-074-4146	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Ortorrómbica	Mulita	Pbam
01-076-8797	Al_2TiO_5	Ortorrómbica	Titanato de Aluminio	Cmcm
01-085-0865	SiO_2	Hexagonal	Cuarzo	P3221

5.3.1.6 Kyanita

La kyanita es un silicato de aluminio (Al_2SiO_5), el cual se adiciona al cuerpo cerámico como precursor de la fase mulita. En teoría esta fase se descompone a mulita a 1325°C aproximadamente. En la figura 13 se muestran las fases obtenidas del difractograma correspondiente a la kyanita.

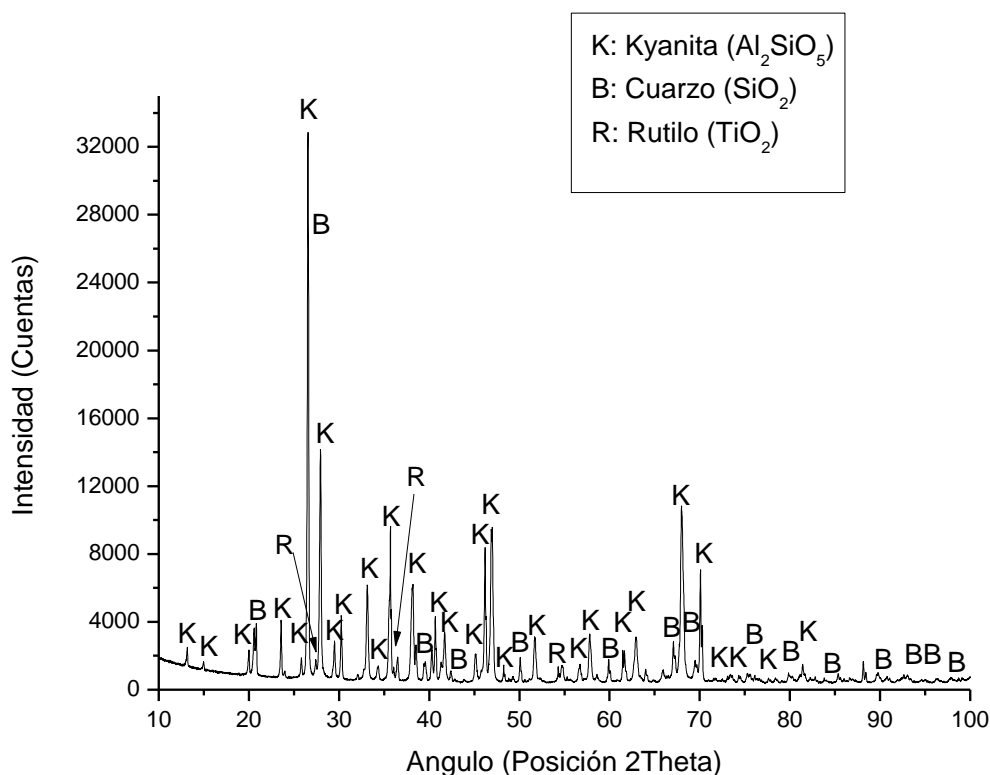


Figura 13.- Patrón de difracción de rayos-X “kyanita”.

Para la kyanita se encontraron las fases mineralógicas kyanita Al_2SiO_5 (ICDD Código de Referencia 01-072-1447), cuarzo SiO_2 (ICDD Código de Referencia 01-079-6238) y rutilo TiO_2 (ICDD Código de Referencia 01-072-4815). En la tabla 15 se muestran los parámetros de las fases identificadas.

Tabla 15.- Fases Cristalográficas obtenidas del patrón de difracción “kyanita”.

Código de Referencia ICDD	Formula Química	Sistema Cristalino	Nombre Mineral	Grupo Espacial
01-072-1447	Al ₂ SiO ₅	Triclínico	Kyanita	P-1
01-079-6238	SiO ₂	Hexagonal	Cuarzo	P3221
01-072-4815	TiO ₂	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm

El difractograma de la figura 13, se obtuvo a diferencia de las otras materias primas, mediante pasos especiales por problemáticas de orientación preferencial. Como primer paso se trituro el material en un molino ROCKLABS por cuatro minutos (partículas más pequeñas generan una distribución con mejor orientación de cristales) y como segundo paso se mezcló el polvo con una cantidad pequeña de alcohol etílico para hacer una especie de pasta, la cual se depositó con una pipeta en un porta muestras con background zero para evitar el acomodo preferencial de las partículas.

Este procedimiento descrito anteriormente, mejora la orientación de los cristales de las muestras cristalinas en polvo a diferencia del procedimiento regular usado en las otras muestras. El procedimiento usado en el resto de las materias primas consistió en montar el polvo en un porta muestras aplicando presión sobre la base para generar una superficie plana.

En la figura 14, se muestran las diferencias obtenidas en los difractogramas encontrados en la kyanita, comparando el resultado obtenido con el procedimiento regular con el especial para comparación del efecto del orden preferencial.

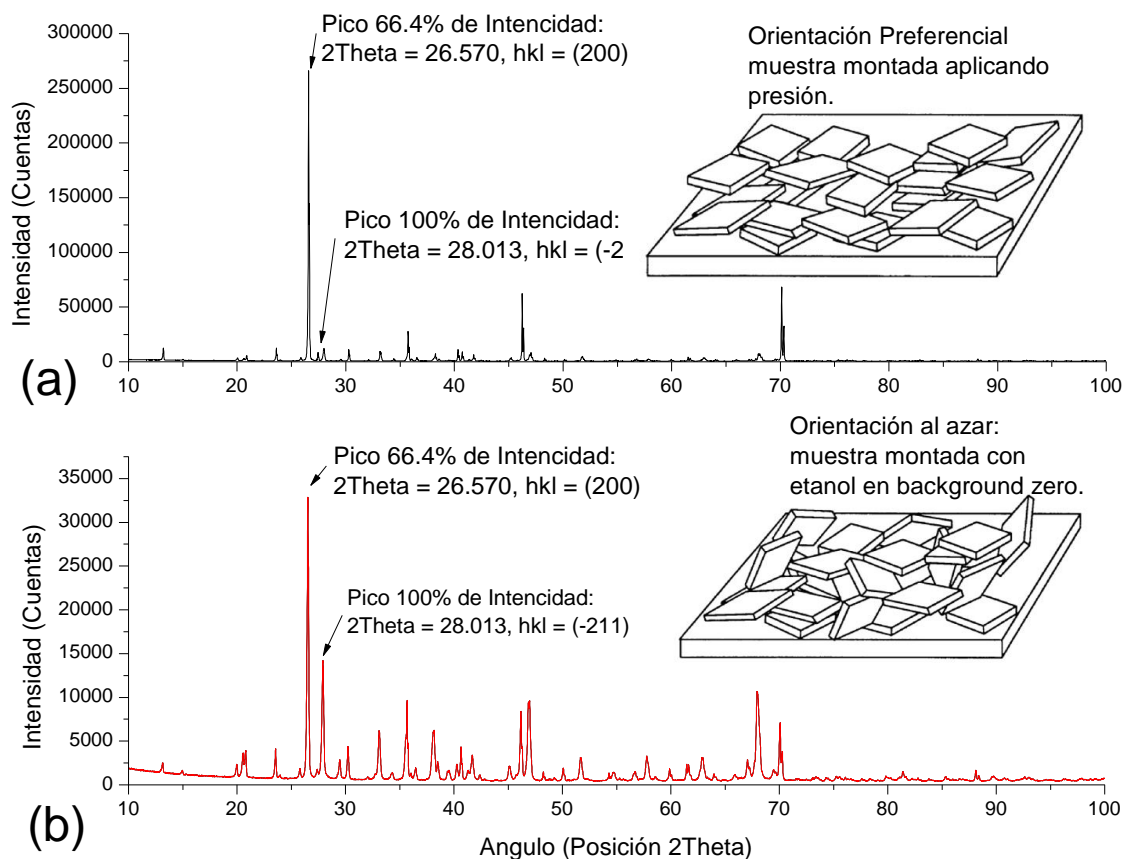


Figura 14.- Difractogramas de comparación para la fase kyanita; (a) orientación preferencial y (b) orientación al azar.

Se puede observar que no se eliminó por completo el orden preferencial de la fase kyanita puesto que la reflexión más intensa pertenece a la del 66.4 % de la intensidad en referencia a la carta ICDD 01-072-1447. A pesar de no eliminar este efecto, si se mejoró las señales cristalográficas al mejorar las intensidades y observar con más detalle las demás reflexiones. Estos factores permitieron identificar las fases con mayor facilidad.

Mejorar las intensidades en este caso no significa aumentar el número de cuentas, esto significó mejorar la diferencia de cuantas entre las reflexiones de la fase con orden preferencial y por causa detallar las señales en los ángulos 2Theta de las

demás fases presentes. Comparando los dos difractogramas y comparando el número de cuentas, el proceso general de montado de muestra tiene un orden de magnitud mayor en cuentas debido a que se presenta una mayor cantidad de polvo en el muestreo.

En la figura 14 (a) y (b) se observan con detalle las diferencias obtenidas; la figura (a) representa al resultado obtenido con el mismo procedimiento utilizado con las otras materias primas y la (b) muestra el difractograma del procedimiento utilizado para minimizar el efecto del orden preferencial. En la gráfica (a) se puede observar con detalle las reflexiones que se vieron opacadas por la alta intensidad de la señal de la posición 2 Theta de 26.57° , en comparación al resultado (b) que se observan con mejor detalle.

Los dos difractogramas de la figura 14 se obtuvieron con los mismos parámetros de barrido, la única diferencia radica en la cantidad de muestra usada como se mencionó con anterioridad, ya que para el porta muestras background zero se utiliza una cantidad pequeña de muestra en comparación a la del porta muestras regular para polvos.

Las intensidades obtenidas están en dependencia al área y penetración por volumen de muestra utilizada. A pesar de las diferencias antes mencionadas las intensidades mostradas para los dos casos son muy buenas por el tiempo de barrido y paso utilizado.

4.4 Establecimiento de un proceso óptimo de mezclado

Como es bien sabido, cada etapa del procesamiento de nuevos materiales debe ser cuidada celosamente, ya que las propiedades finales del producto dependen de que tan efectivo u óptimo fue el manejo de la materia prima. En la presente investigación, se llevó a cabo un estudio para establecer los parámetros óptimos durante la etapa de mezclado con la finalidad del desarrollo de una nueva alternativa de producto basado en un concreto refractario.

El correcto manejo de los contenidos de agua en una mezcla refractaria es factor crucial e importante para obtener el mejor rendimiento del material. Exceso del contenido de agua reduce la resistencia mecánica, aumenta las contracciones volumétricas y genera segregación de los componentes de la mezcla. Bajos contenidos de agua pueden provocar huecos de aire por la mala movilidad y asentamiento de la mezcla, en el peor de los casos la adición insuficiente de agua puede resultar en el desarrollo de un material con una hidratación incompleta.

El mezclado de los materiales refractarios está descrito por la norma ASTM C 862. Esta norma cubre procedimientos e indicaciones de mezclado, colado y curado de materiales refractarios monolíticos que son preparados para pruebas posteriores. [21]

Para los concretos refractarios densos se recomiendan 4 minutos de mezclado, el tiempo comienza a contar justo en el momento después de que se agrega por completo el agua a la materia prima. En esta investigación se realizó el mezclado de la materia prima en seco de un concreto refractario comercial (referencia) con una composición química señalada en la tabla 16 en una mezcladora tipo paleta (observar figura 15). La calidad del agua que se utilizó está basada en una práctica industrial, esta sugiere que el agua que se usa para el mezclado en concretos refractarios debe ser agua potable.



Figura 15.- Mezcladora tipo paleta.

En la teoría se menciona que para los concretos refractarios convencionales se manejan porcentajes de adición de agua en un rango de 8 a 15 % en peso con respecto a la materia prima en seco. El rango de cantidad de agua especificado garantiza una mezcla con buenas características y manejabilidad.

Dado que se busca la obtención de un concreto refractario que pueda ser colado con facilidad, además de tener la capacidad de asentarse sin problemas al ser vibrado por una cantidad de tiempo indicada; en la presente investigación se estudió, la optimización de la adición de agua a través de tres porcentajes: 9 %, 10 % y 12 % en peso con respecto a la cantidad de concreto refractario en seco. Todo esto se realizó, con la finalidad de asegurar piezas con las dimensiones y formas correctas necesarias para las pruebas futuras a realizar.

La consistencia del concreto fue obtenida según la prueba bola en mano ASTM C 860. Esta norma cubre un procedimiento para la determinación de la consistencia de un concreto refractario denso y/o ligero. La prueba es con frecuencia usada en la instalación de concreto refractaria a nivel industrial por su versatilidad y facilidad con la que se lleva acabo. [22]



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 16.- Prueba bola en mano; (a) exceso de agua “mala consistencia”, (b) bajo contenido de agua “mezcla seca”, (c) mezcla con 10% de agua “consistencia correcta prueba real” y (d) contenido óptimo de agua “buena consistencia”.

La prueba consiste en tomar una porción del material justo después del mezclado, la cantidad debe ser suficiente para llenar el puño de la persona que la realizara. Después de tomar la mezcla se debe hacer una pelota para posteriormente ser lanzada a no más de medio metro de altura por menos de 1 minuto. Después de ser arrojada se sostiene con la palma de la mano y se observa la consistencia. Las consistencias se muestran en la figura 16.

Posteriormente a la etapa de mezclado, las mezclas fueron coladas en un molde para cubos de 1" X 1" X 1" y en respuesta a la característica del material que se utilizó en este proyecto, este material se debió vibrar justo después de tener llenos los moldes con material durante un lapso máximo de 1 minuto de vibrado para cada una de las mezclas.

Inmediatamente después del vibrado se cubrieron los moldes con un plástico y posteriormente se almacenan en un rango de temperatura de 15 a 33 °C por un mínimo de 24 horas.

La figura 17 muestra las piezas obtenidas para cada una de las cantidades de agua que se utilizaron, todas las mezclas fueron obtenidas bajo el mismo procedimiento y las mismas condiciones de trabajo.

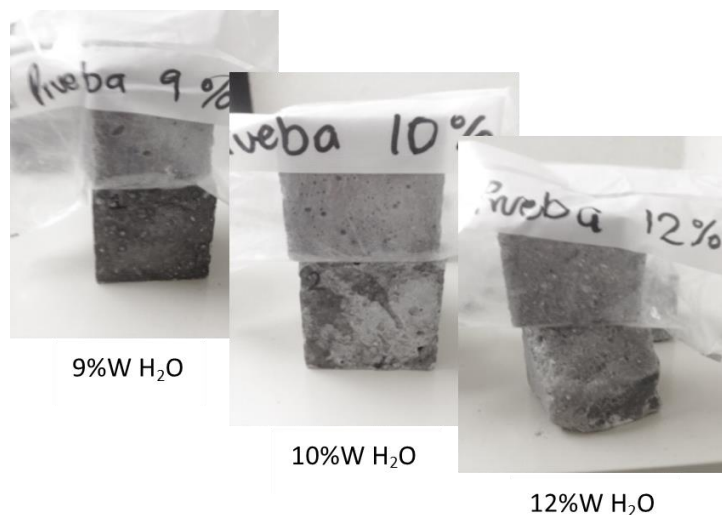


Figura 17.- Probetas de prueba para la optimización de la cantidad de agua adicionada.

Como se puede apreciar en dicha figura, la mezcla que equivale al 9 % es una pieza rugosa con mala consistencia, el 10 % tiene excelente consistencia y buen aspecto y por último el 12 % tiene un exceso de agua notorio por la mala consistencia y poca resistencia en verde.

Después de realizar el análisis de las mezclas para cada uno de los porcentajes de agua, se resolvió que la adición del 10 % era el óptimo.

4.5 Diseño de formulaciones refractarias

De acuerdo a los objetivos trazados, esta investigación se centró principalmente en estudiar la influencia de porcelana electro-técnica de rechazo en una composición refractaria con aplicación en concretos.

Se establecieron dos formulaciones más la formulación de referencia (concreto refractario convencional), las cuales fueron preparadas mediante un proceso de mezclado en húmedo de las materias primas: “flint clay”, secar 80, bauxita, kyanita, microsílce, así como la “chamota”.

En la tabla 16 se muestran las composiciones para cada una de las formulaciones propuestas en la presente investigación.

Después de un análisis en las composiciones de cada materia prima, se estableció la sustitución de “flint clay” por “chamota” por ser la materia prima que más se asemejaba a los contenidos de alúmina y sílice en el análisis químico, además por su buena característica de plasticidad. La sustitución realizada fue de un 5 % y 10 % en peso con referencia al peso total del concreto refractario convencional.

La formulación de referencia, denominada Base, consiste en una composición típica de concreto refractario. Las formulaciones denominadas 5CH y 10CH corresponden a la composición base con sustitución del 5 y 10 % en peso de “flint clay” por “chamota” respectivamente.

Tabla 16.- Diseño de formulaciones para el desarrollo de concretos refractarios.

Composición química en peso de cada formulación refractaria.

Formulación	Base	5CH	10CH
SiO₂	29.6	30.7	31.8
Al₂O₃	60.5	59.3	58.2
Fe₂O₃	2.8	2.8	2.7
CaO	2.4	2.4	2.4
MgO	0.1	0.1	0.1
Na₂O	0.2	0.3	0.4
K₂O	0.3	0.4	0.4
P₂O₅	0.1	0.1	0.1
Cr₂O₃	0.4	0.4	0.4
TiO₂	2.2	2.2	2.1
ZrO₂	0.2	0.2	0.2
PI	1.2	1.1	1.0
Total	100.0	100.0	100.0

4.6. Obtención de probetas experimentales

La obtención de las probetas experimentales inicio con la preparación de las materias primas mediante el pesaje de las mismas, de acuerdo a la relación de porcentajes indicados en la tabla 16. Posteriormente, los polvos de flint clay”, secar 80, bauxita, kyanita, microsilíce, así como los de la “chamota” fueron mezclados homogéneamente siguiendo los parámetros y criterios de proceso definidos durante la optimización del mezclado; es decir a los polvos se les adicionó agua purificada en un total de 10 % en peso de la mezcla.

La utilización del 10 % de agua de mezclado no fue factor de ruido al momento de relizar las mezclas 5CH y 10CH. Todas la mezclas realizadas obtuvieron buena consistencia bajo el mismo tiempo de mezclado (4 minutos).

Posteriormente a la etapa de mezclado, el material fue colado en los moldes correspondientes. Para la evaluación de la resistencia mecánica a la compresión “Cold Crushing Strength” (CCS por sus siglas en inglés) se utilizó un molde de 2” X 2” X 2”, mientras que la resistencia al módulo de ruptura en frío (MOR por sus siglas en inglés) se utilizaron moldes de 6” X 1” X 1”. Es importante señalar, que la mezcla se debió vibrar justo después de tener llenos los moldes durante un lapso máximo de 1 minuto de vibrado para cada una de las mezclas. El material colado fue vibrado en una mesa de vibrado CONTROLS Modelo: 55-C0160/Hz. Durante el vibrado se hizo más eficiente el acomodo del material retirando el aire que pueda estar atrapado en la mezcla. Es importante no someter el material a largos tiempos de vibrado puesto que puede provocar precipitación de las partículas y afectar a la distribución. con el fin de retirar el aire de la mezcla y asentar el material de la mejor forma según la geometría del molde.

En la figura 18 se muestran el sistema de trabajo. En la imagen (a) se muestran los moldes utilizados en el proceso de colado, estos están hechos de acrílico y son pegados con silicon antes del colado. En la imagen (b) se muestra la mezcladora, la velocidad de mezclado fue regulada según la cantidad de agua que se adicionaba. El agua se adicionó de manera lenta con la mezcladora encendida a bajas revoluciones, después de adicionar por completo el agua, se aumentó la velocidad de mezclado para así de esta manera asegurar un correcto mezclado del material. En la imagen (c) aparece la mesa vibratoria usada durante el vibrado, cabe señalar que durante este proceso se utilizó una base suave por debajo del molde para generar un vibrado más fino, de esta forma el material fluyó sin problemas observándose burbujas de aire saliendo por la superficie de la mezcla. En la imagen (d) se puede observar la mezcla después del vibrado. Gracias a la transparencia del acrílico, es fácil visualizar y detectar si efectivamente el material está perfectamente asentado. Una mayor atención es prestada a las esquinas del molde, ya que es una zona crítica en donde la mezcla fluye con mayor dificultad y pueden quedarse atrapadas algunas partículas de mayor tamaño.

Una vez finalizada la etapa de colado, los concretos refractarios son sometidos al proceso de fraguado. El fraguado es el proceso de endurecimientos del material; sin embargo, para alcanzar un adecuado fraguado es necesario llevar a cabo un proceso intermedio de curado, el cual tiene la función de asegurar una buena humedad durante el fraguado.

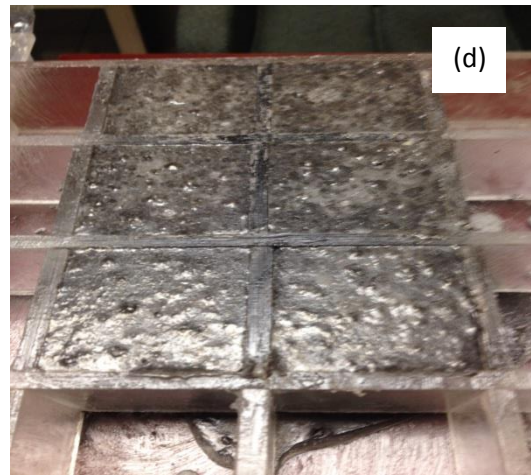
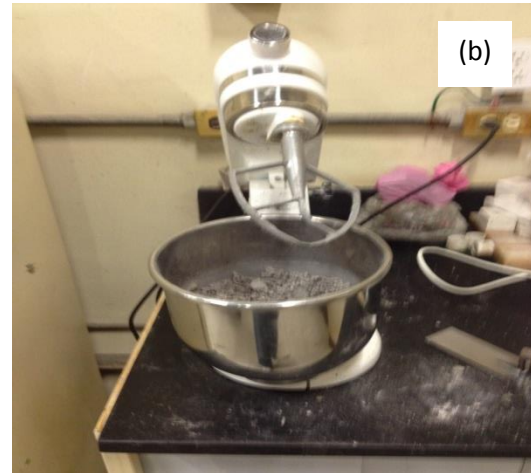
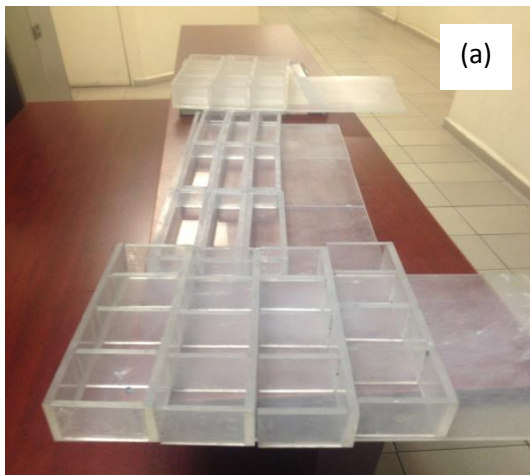


Figura 18.- Sistema de colado; (a) moldes de acrílico, (b) mezclado, (c) mesa de vibrado y (d) concreto refractario colado en el molde.

A través de esta investigación, se llevó a cabo un proceso de curado, el cual consistió en cubrir los moldes con un recubrimiento plástico. El plástico tiene como objetivo condensar el agua que resulta de los aumentos de temperatura que sufre el material por sus reacciones exotérmicas. Al condensar el agua, ésta regresa al concreto y se asegura que no se esté perdiendo agua, la cual es indispensable para los procesos de hidratación.

En la figura 19 se muestran los moldes cubiertos por el plástico. En estas dos imágenes se alcanza a apreciar las gotas de agua condensadas sobre el plástico. El tiempo de curado al que fueron sometidas las probetas refractarias fue tomado en base, a lo ya establecido para los concretos refractarios convencionales, el cual fue de 24 h a una temperatura ambiente de 25 a 30 °C.




Figura 19.- Proceso de curado.

Después del proceso de curado se aseguró que las probetas experimentales estuvieran sólidas y que hubiesen fraguado por completo para posteriormente ser desmoldadas y tratadas térmicamente.

En la tabla 17 se describe la geometría y dimensiones de las probetas experimentales en estado en verde.

Tabla 17.- Geometría y dimensiones en verde de las probetas experimentales refractarias.

Geometría de la probeta	Dimensiones en verde	Prueba
	50mm x 50mm x 50mm	Resistencia a la compresión Propiedades Físicas (densidad, porosidad)
	152mm x 25.4mm x 25.4mm	Módulo de ruptura en frío

Una vez finalizado el proceso de curado y fraguado, las probetas experimentales refractarias fueron identificadas para posteriormente ser sometidas a diferentes procesos de tratamientos térmicos. El total de probetas experimentales refractarias obtenidas para la evaluación de propiedades físicas (densidad y porosidad), resistencia mecánica a la compresión (CCS, por sus siglas en inglés) y módulo de ruptura en frío (MOR, por sus siglas en inglés) son mostradas en la tabla 18.

Tabla 18. Probetas experimentales refractarias obtenidas para evaluación de propiedades.

FORMULACIONES									
Temperatura de quemado	Base			5CH			10CH		
	ENSAYOS								
	Prop. físicas	CCS	MOR	Prop. físicas	CCS	MOR	Prop. físicas	CCS	MOR
110 °C	5	5	5	5	5	5	5	5	5
815 °C	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1050 °C	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1400 °C	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Las probetas refractarias fueron tratadas térmicamente a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C con un tiempo de exposición a la temperatura máxima de 5 horas en una mufla de caja marca Thermo Scientific modelo BF51433C-1. En la figura 20 se muestra la mufla utilizada con las probetas refractarias en su interior. En esta etapa fue importante el acomodo de las probetas manteniéndose una separación adecuada entre ellas y evitando el contacto entre las mismas, ya que es necesario asegurar que la exposición de temperatura sea homogénea en toda la probeta.



Figura 20.- Probetas experimentales refractarias en el interior de la mufla Thermo Scientific modelo BF51433C-1.

Los procesos de calentamiento, también conocidos como curvas de quemado por la industria refractaria, son tratamientos estandarizados bajo la norma ASTM C 865. La norma estipula que las probetas experimentales deben ser colocadas dentro del equipo de calentamiento con una separación adecuada entre ellas y nunca colocadas una sobre otra. [23]

Para las tasas o velocidades de calentamiento se establecen valores máximos permitidos, esto con el fin de evitar agrietamientos o explosiones de las piezas refractarias causadas por un gradiente de presión de vapor alto en piezas con humedad. En la tabla 19 se especifican los valores permitidos de calentamiento.

Tabla 19.- Velocidades de calentamiento para las probetas experimentales refractarias.

Sección transversal de la pieza, pulgadas-in (mm)	Velocidad de calentamiento máxima (°F/hora)
4 ½ X 3	100 (37 °C/h)
4 ½ X 2 ½	100 (37 °C/h)
2 X 2	300 (150 °C/h)
1 X 1	700 (370 °C/h)

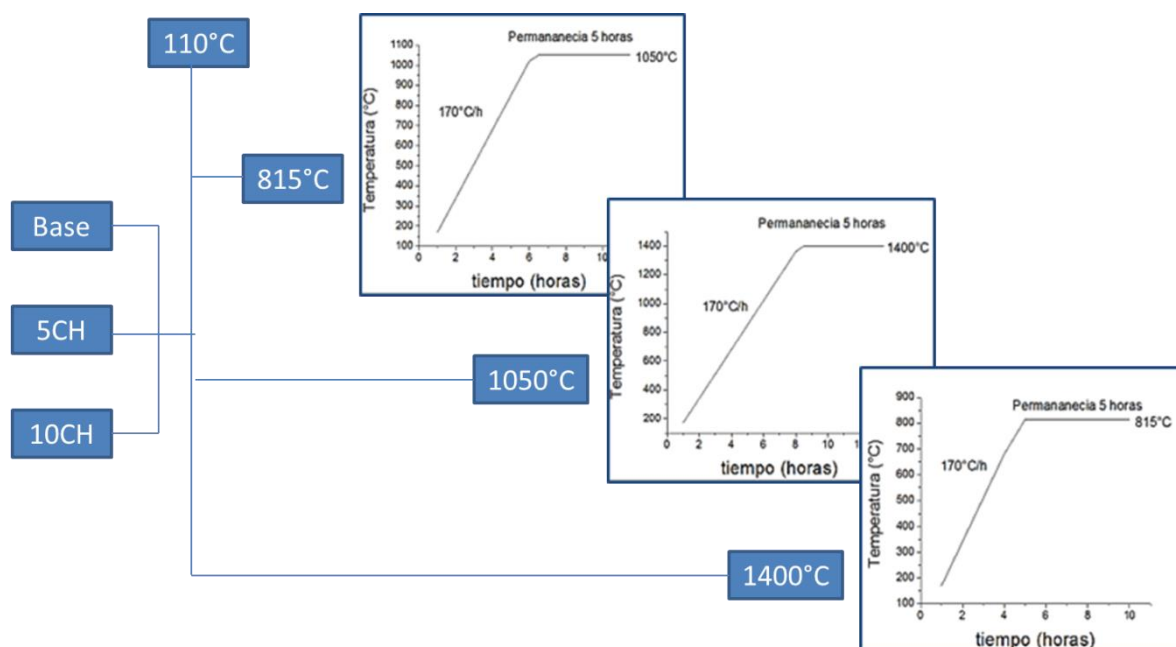


Figura 21.- Curvas de calentamiento para las probetas experimentales refractarias.

En la figura 21 se muestra un esquema de los tratamientos térmicos y sus curvas de calentamiento. Después del proceso de calentamiento, las probetas fueron enfriadas lentamente (10°C/min) dentro de la mufla hasta llegar a temperatura ambiente. Posterior al enfriamiento se realizaron las pruebas de interés para cada una de las muestras.

4.7 Evaluación de propiedades de los concretos refractarios

Una vez tratadas térmicamente las probetas refractarias de las tres formulaciones estudiadas en la presente investigación, se realizaron las evaluaciones físicas y mecánicas de las probetas de concreto refractario. Dichas propiedades toman gran importancia, ya que predicen algunos de los aspectos más importantes para la aplicación; es decir la funcionalidad de este tipo de materiales.

4.7.1 Propiedades físicas de los concretos refractarios

Las propiedades físicas de interés evaluadas durante esta investigación a los concretos refractarios son la densidad y porosidad. Dichas propiedades son parte importante de los materiales refractarios, ya que están directamente relacionadas con el desarrollo de las propiedades mecánicas y la resistencia al ataque químico contra agentes nocivos.

Estas propiedades físicas están estandarizadas por la norma ASTM C20 “Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water”. Este método determina la porosidad aparente, densidad, adsorción de agua y gravedad específica aparente. Esta prueba solo es aplicable para los productos refractarios que no sufren cambios físicos y/o químicos al contacto con agua. [24]

Como inicio de la prueba, el material a muestrear debe ser secado a una temperatura de 105 °C a 110 °C por un tiempo mínimo de 12 horas para cuerpos muy grandes ó 24 horas como mínimo para cuerpos densos.

Una vez finalizado el proceso de secado de las probetas, se prosigue hacia la obtención del registro del primer peso llamado, peso en seco “D”. Es importante

señalar que todas las mediciones en peso deberán tener como mínimo decimales de gramo, por lo cual el dispositivo para la determinación del peso deberá tener como mínimo dicha magnitud.

Después del registro del peso en seco, las probetas son colocadas en un recipiente conteniendo agua, en esta instancia las probetas son totalmente cubiertas por el agua y se exponen a una fuente calefactora hasta conseguir el punto de hervor, manteniéndolas en ese estado durante un lapso 2 horas. Enseguida, se retira la acción calorífica y se mantienen las probetas en reposo en el mismo sistema por 12 horas a temperatura ambiente.

Posteriormente, se registra la lectura del siguiente peso de las probetas cubiertas con agua en el interior del recipiente. A esta medición se le conoce como peso suspendido “S”. Para este paso del proceso de medición, es importante contar con una balanza con aditamentos para la evaluación del peso suspendido.

Una vez obtenido el peso suspendido y como último paso del proceso de medición, se procede a registrar la lectura del peso de las probetas afuera del agua, retirando los excesos de agua superficial con una franela húmeda; es decir, retirar todas las gotas que puedan quedar en la superficie de las probetas. Es importante solo retirar los excesos y registrar la medición de forma inmediata. Esta medición es conocida como peso húmedo o saturado “W”.

Las tres mediciones sirven para obtener los resultados de las propiedades físicas que señala la norma, por ejemplo, el volumen de la muestra se obtiene según la siguiente ecuación:

$$V, cm^3 = W - S$$

La porosidad aparente se obtiene de la siguiente forma:

$$P, \% = \left[\frac{(W - D)}{V} \right] \times 100$$

La absorción de agua se calcula según:

$$A, \% = \left[\frac{(W - D)}{D} \right] \times 100$$

La gravedad específica aparente se realiza con la operación:

$$T = \frac{D}{(D - S)}$$

Para finalizar la densidad se calcula:

$$B, \frac{gr}{cm^3} = \frac{D}{V}$$

Todos los cálculos están relacionados a la densidad del agua a temperatura ambiente, 1 gr/cm³.

Todas las mediciones se realizaron en una balanza METTLER TOLEDO Modelo: PJ4000. En la figura 22 se muestran los aditamentos utilizados para las pruebas de porosidad y densidad.



Figura 22.- Imágenes del procedimiento para la evaluación de la densidad y porosidad de las probetas refractarias.

Para cada una de las formulaciones se realizaron 5 réplicas, incluyendo por cada temperatura, en total se evaluaron 120 cubos de 2" X 2" X 2" y 60 briquetas de 6" X 1" X 1".

4.7.2 Propiedades mecánicas de los concretos refractarios

Las propiedades mecánicas evaluadas en los concretos refractarios desarrollados en esta investigación son dos: la resistencia mecánica a la compresión y la resistencia mecánica a la flexión en tres puntos.

Las evaluaciones de estas propiedades mecánicas están estandarizadas por la norma ASTM C133 "Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories". [25]

Para esta evaluación, es importante considerar piezas refractarias con formas similares para la comparación de resultados. De igual manera, es importante considerar el proceso de formado de las piezas (colado, prensado, proyectado, etc.), las dimensiones y forma. Cualquier cambio en alguna de las variables antes mencionadas, influye de manera numérica en los resultados obtenidos.

Otro aspecto importante a considerar para las probetas con dimensiones pequeñas, es un tamaño de partícula máximo límite, por ejemplo, para el MOR las piezas de 6" X 1" X 1" (dimensiones mínimas según la norma ASTM C133) no debe de exceder de 6.4 mm como tamaño máximo de grano.

4.7.2.1 Resistencia a la compresión en frío (CCS)

El ensayo de resistencia a la compresión en frío (CCS, por sus siglas en inglés) se debe realizar con una máquina hidráulica estándar de compresión. En la tabla 20, se especifican los parámetros a considerar en relación a la densidad del refractario para llevar a cabo el ensayo mecánico. La norma indica dos tipos de materiales: ligeros y densos. Las probetas a ensayar pueden ser de geometría cúbica o cilíndrica.

Los resultados obtenidos de la prueba de compresión se obtienen mediante la siguiente ecuación:

$$S = \frac{W}{A}$$

Donde "S" es igual a CCS en lbf/in² (MPa), "W" es igual a la carga máxima registrada por la máquina de compresión en lbf (N) y "A" es el promedio de las caras de contacto en pulgadas cuadradas-in² (mm²). Para obtener una lectura confiable es indispensable tener las caras de contacto a la carga de compresión de la pieza a analizar lo más paralelas y planas posibles, la rugosidad o malformación de las piezas puede desencadenar resultados imprecisos o desconfiables.

Tabla 20.- Parámetros estándar para la prueba de compresión en frío CCS (Cold Crushing Strength).

Tipo de Refractario	Tamaño, in (mm)	Sección Transversal de Carga, in (mm)	Velocidad de Carga, lbf/min (kN/min)	Velocidad de deformación ^A , in/min (mm/min)
Denso (> 1.6 gr/cm³ ó < 45% de porosidad)	2 X 2 X 2 (51 X 51 X 51)	2 X 2 (51 X 51)	7000 ^B (31.2)	0.05 ^B (1.3)
	2 “diámetro” X 2 (51 “diámetro” X 51)	2 “diámetro” (51 “diámetro”)	5500 ^B (24.3)	0.05 ^B (1.3)
Ligero (< 1.6 gr/cm³ o > 45% de Porosidad)	4.5 X 4.5 X 4.5 ^{C,D} (114 X 114 X 64)	4.5 X 4.5 (114 X 114)	8809 (39)	0.05 (1.3)
	4.5 X 4.5 X 3 ^{C,D} (114 X 114 X 76)	4.5 X 4.5 (114 X 114)	8809 (39)	0.05 (1.3)
	2 X 2 X 2 ^{D,E} (51 X 51 X 51)	2 X 2 (51 X 51)	1740 (7.80)	0.05 (1.3)
	2 “diámetro” X 2 ^E (51 “diámetro” X 51)	2 “diámetro” (51 “diámetro”)	1367 (6.08)	0.05 (1.3)
A, La velocidad de deformación deberá ser lo más constante posible. B, S puede realizar una precarga para piezas refractarias que requieran un análisis mayor a 3 minutos. C, Tamaños indicados para ladrillos refractarios aislantes. D, Estas piezas pueden ser cortadas a partir de piezas rotas provenientes del MOR. E, Tamaños indicados para concretos aislantes.				

En la figura 23 se muestra el equipo correspondiente a las pruebas de compresión (una máquina marca ELE International), así como el aditamento utilizado para evaluar la resistencia a la compresión.

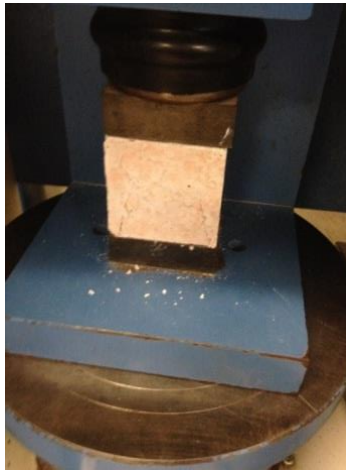


Figura 23.- Equipo de evaluación de la resistencia a la compresión en frío (CCS).

4.7.2.2 Módulo de ruptura en frío (MOR)

El ensayo para determinar el módulo de ruptura en frío (MOR, por sus siglas en inglés) se debe realizar en una máquina hidráulica de compresión con la ayuda de un dispositivo de tres puntos, tal como lo señala la figura 24. Los soportes deben asegurar un acomodo adecuado de la muestra. Al igual que en el ensayo para la evaluación del CCS, las piezas deben ser totalmente planas con caras paralelas, de lo contrario se podrían registrar valores poco confiable o impreciso.

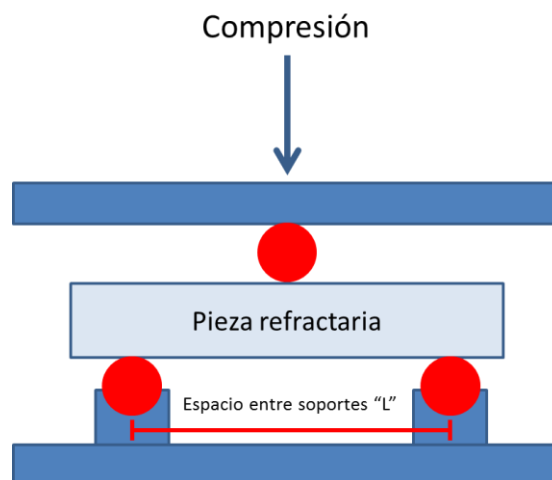


Figura 24.- Esquema de dispositivo para la evaluación del MOR.

En la tabla 21 se muestran los parámetros a considerar durante la ejecución del ensayo en función de la forma y densidad del material refractario a analizar.

**Tabla 21.- Parámetros estándar para la evaluación del módulo de ruptura en frío MOR
(Modulus of Rupture).**

Tipo de Refractario	Tamaño, in (mm)	Espacio entre soportes, in (mm)	Velocidad de Carga, lbf/min (kN/min)	Velocidad de deformación ^A, in/min (mm/min)
Denso (>1.6 gr/cm³ ó <45% de porosidad)	9 X 4.5 X 2.5 ^B (228 X 114 X 64)	7 (178)	3496 (15.55)	0.05 (1.3)
	9 X 4.5 X 3 ^B (228 X 114 X 76)	7 (178)	5034 (22.39)	0.05 (1.3)
	9 X 2 X 2 ^C (228 X 51 X 51)	7 (178)	994 (4.42)	0.05 (1.3)
	6 X 1 X 1 (125 X 25 X 25)	5 (127)	174 (0.774)	0.05 (1.3)
Ligero (<1.6 gr/cm³ ó >45% de porosidad)	9 X 4.5 X 2.5 ^B (228 X 114 X 64)	7 (178)	1165 (5.18)	0.05 (1.3)
	9 X 4.5 X 3 ^B (228 X 114 X 76)	7 (178)	1678 (7.46)	0.05 (1.3)
	9 X 2 X 2 ^C (228 X 51 X 51)	7 (178)	331 (1.47)	0.05 (1.3)
A, La velocidad de deformación deberá ser lo más constante posible.				
B, Tamaños indicados para ladrillos refractarios.				
C, Tamaños indicados para cualquier concreto refractario.				

El valor calculado de MOR se obtiene según la ecuación:

$$MOR = \frac{3PL}{2bd^2}$$

Donde “MOR” es el módulo de ruptura en lbf/in² (MPa), “P” es la carga máxima aplicada en lbf (N), “L” es el espacio entre soportes inferiores en pulgadas (mm), “b” es el ancho de la pieza en pulgadas (mm) y “d” es el espesor en pulgadas (mm).

En la figura 25 se muestra el equipo correspondiente a las pruebas mecánicas para la evaluación del MOR. La máquina de compresión utilizada es una ELE International.



Figura 25.- Ensayo del módulo de ruptura en frío (MOR).

4.7.3 Análisis de difracción de rayos-X (DRX)

Después de llevar a cabo las pruebas mecánicas, los cubos correspondientes al CCS se utilizaron al ser triturados en un molino de ROCKLABS Modelo: Bench Top Ring Mill, esto con el objetivo de obtener un polvo fino para su posterior utilización para el análisis de difracción de rayos-X. Este proceso se llevó a cabo en cada una de las formulaciones con sus respectivas temperaturas. En la figura 26 se muestra el equipo de molienda usado durante esta investigación.



Figura 26.- Equipo de molienda ROCKLABS.

Los polvos resultantes de la molienda se utilizaron para los análisis de difracción de rayos-X (DRX) en modo continuo de reflexión para polvos. Los análisis fueron realizados en un equipo Empyrean de PANalytical con ánodo de cobre con una potencia de 45 kV y 40 mA. Todas las pruebas fueron medidas con un detector PIXcel 1D con geometría Bragg-Brentano HD. Así mismo, se realizaron pruebas de termo difracción (ver Anexo) en el equipo Empyrean con las mismas especificaciones con un módulo de temperatura Anton Paar HTK 16N. En la figura 27 se muestra la cámara utilizada.

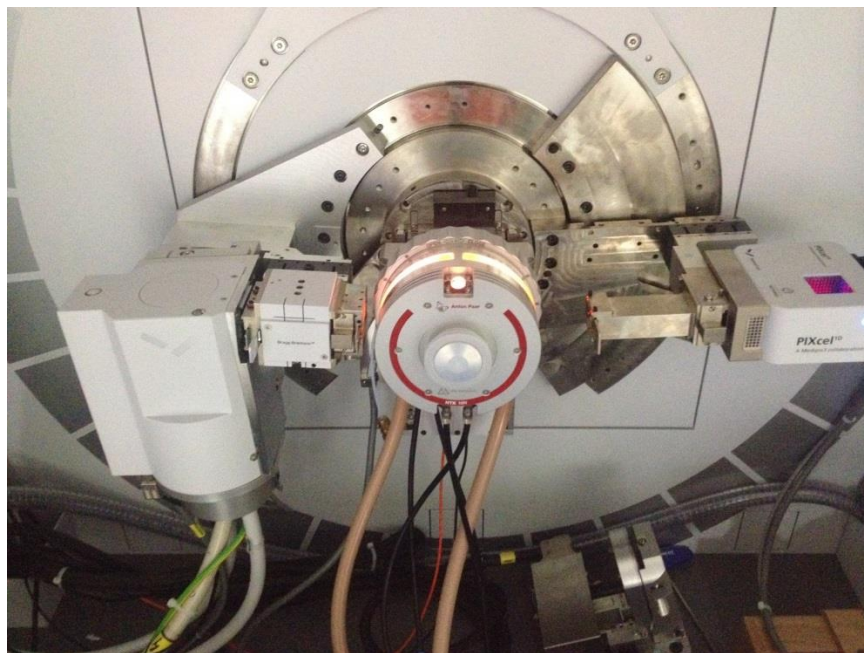


Figura 27.- Equipo Empyrean con cámara de temperatura Anton Para HTK 16N.



Resultados y Discusión

En este capítulo se detallan y discuten los resultados de las evaluaciones llevadas a cabo para el desarrollo de esta investigación. Los datos presentados corresponden a los resultados de las diferentes técnicas de caracterización, mediante los cuales se correlacionan la influencia del tipo de formulación con las temperaturas experimentales.

5.1 Propiedades físicas

Aspectos importantes en la definición de propiedades en los materiales refractarios son las pruebas físicas, por esta razón se realizaron pruebas de porosidad aparente y densidad para todas las formulaciones y sus respectivas temperaturas experimentales.

En la tabla 22 se muestran los resultados obtenidos para las formulaciones experimentales en función de la temperatura.

Para un mejor entendimiento de la tendencia en las propiedades físicas con respecto a la composición de cada formulación en función de la temperatura, se muestran los gráficos de densidad y porosidad aparente en las figuras 27 y 28 respectivamente.

Tabla 22.- Propiedades físicas (porosidad y densidad) con variaciones en la temperatura correspondientes a las formulaciones Base, 5CH y 10CH.

Formulación	Porosidad [%]	Densidad [gr/cm³]
110 °C		
Base	16.8	2.39
5CH	16.8	2.39
10CH	17.2	2.37
815 °C		
Base	22.4	2.34
5CH	22.4	2.34
10CH	22.8	2.31
1050 °C		
Base	24.7	2.33
5CH	24.2	2.33
10CH	24.4	2.30
1400 °C		
Base	24.2	2.30
5CH	24.6	2.27
10CH	24.4	2.25

En la figura 28 se observa la tendencia obtenida de los resultados de densidad. Antes de analizar esta tendencia, es importante señalar que para los materiales refractarios hablar de densidad significa, que refractarios que poseen densidades mayores a 1.9 gr/cm³ son considerados como materiales refractarios densos, menores a 1.9 pero mayores a 1.6 gr/cm³ son conocidos como materiales de media densidad y refractarios con densidades menores de 1.6 gr/cm³ son conocidos como ligeros.

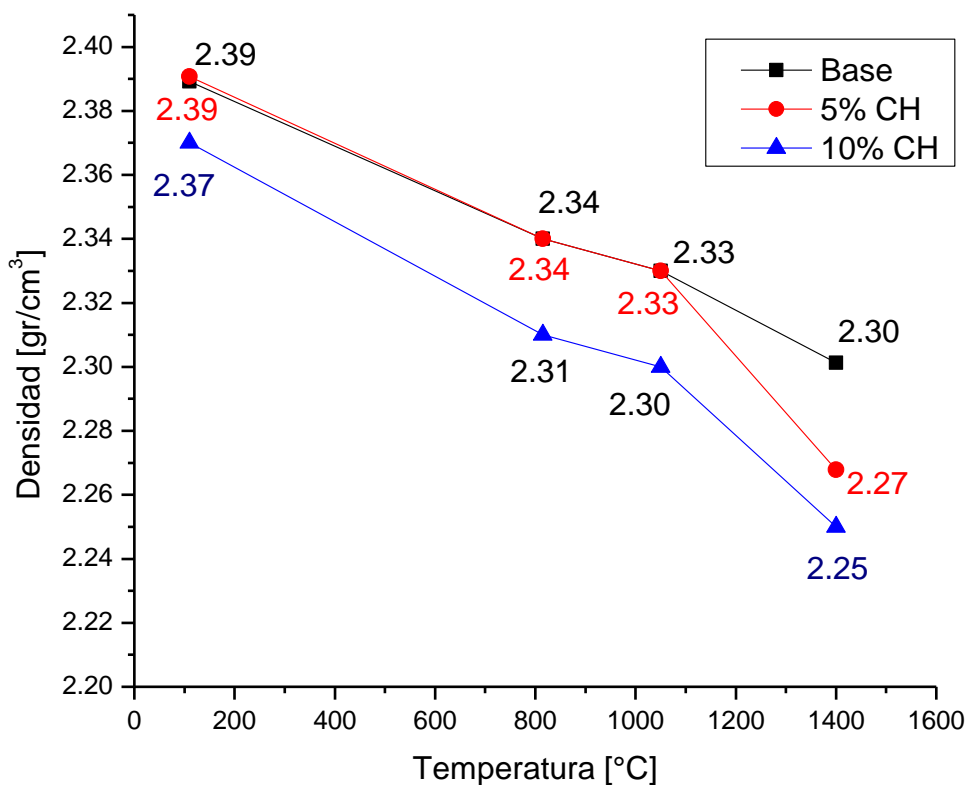


Figura 28.- Resultados de la densidad de las formulaciones Base, 5CH y 10CH en función de la temperatura.

Como se observa en los resultados y en base a las densidades alcanzadas de alrededor de 2.3 gr/cm^3 a 1400°C se obtuvo un material refractario denso. Sin embargo, podemos observar que, a más bajas temperaturas de quemado, tenemos densidades más altas e incluso si somos más agudos en el análisis podemos percatarnos que conforme fueron expuestas las probetas refractarias a más altas temperaturas, la densidad fue disminuyendo paulatinamente. Este comportamiento puede ser explicado por el siguiente fenómeno; si consideramos que la deshidratación es un proceso de descomposición, (tanto del agua física retenida que se evapora y del agua química (hidróxidos) que se descomponen), que al ser sometidos a temperaturas por encima de los 100°C (evaporación) y por

encima de los 500 °C (descomposición de hidróxidos) comienzan a ser liberados, por lo tanto, se pierden estos elementos dejando cavidades que se traduce a cierto grado de porosidad y por ende densidades menores en el cuerpo refractario.

También podemos señalar que la variación de densidad de la formulación de referencia en comparación con la formulación 10CH a la temperatura de 1400 °C (por ser la mejor temperatura esperada a la que se consolide mejor el cuerpo cerámico) es mayor en un 2.2 %.

Aun teniendo este descenso en la densidad, podemos asegurar que todas las densidades alcanzadas están dentro del rango de un refractario denso.

En la figura 29, observamos la tendencia a la porosidad registrada por los cuerpos refractarios estudiados en esta investigación. Conforme aumenta la temperatura existe un claro aumento de la porosidad. Observamos que este comportamiento finaliza a 1050 °C; es decir cuando las fases de hidratación ya sufrieron un proceso de descomposición por causa de la temperatura. Por tal motivo, tenemos que, al aumento de la temperatura, el agua que está química y físicamente en el material es expulsada, provocando cavidades o espacios vacantes, lo cual impacta en aumentos en la porosidad. Después de 1050 °C, el cambio en la porosidad es casi nulo, aunque se sugiere pequeñas disminuciones de ésta por efecto del proceso de sinterizado.

La porosidad es un aspecto muy importante para los concretos refractarios y los materiales refractarios en general. En base a esta propiedad, se puede llevar a cabo una categorización que especifica que; cuando un material es aislante el porcentaje de porosidad se encuentra por encima de un 40 % y cuando se considera como denso la porosidad está por debajo de 40 %. En la teoría se puede llegar a relacionar que los materiales densos presentan un rango de porosidad entre el 22 % al 30 % después de ser tratados térmicamente. El rango

de valores teóricos de porosidad mencionados solo aplica para refractarios monolíticos convencionales.

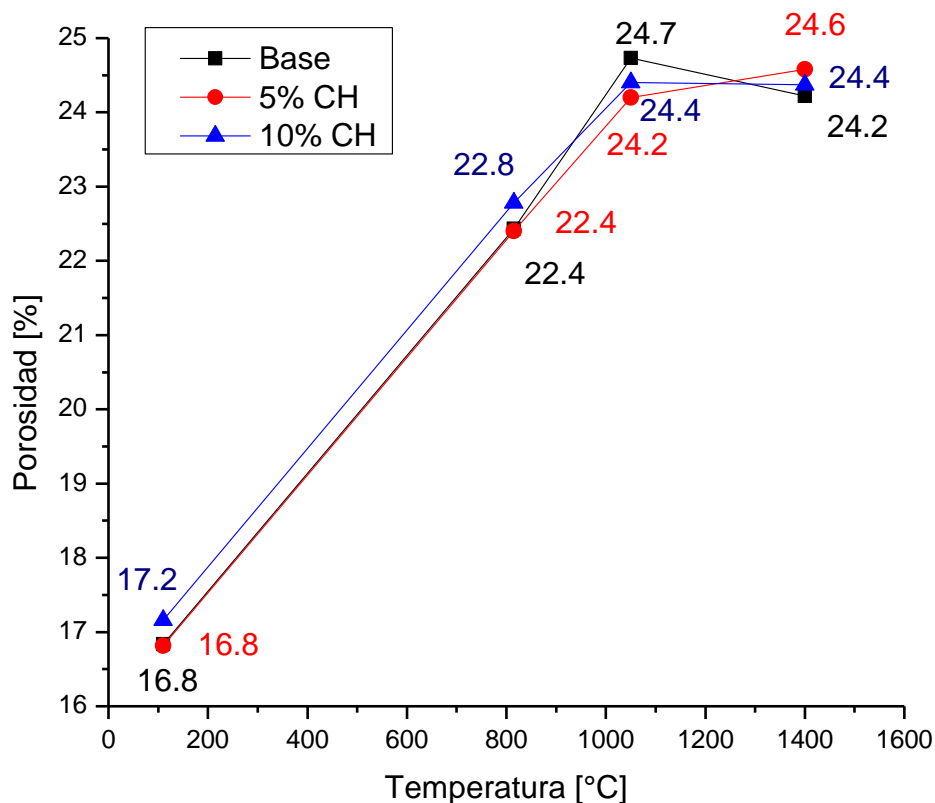


Figura 29.- Resultados del porcentaje de porosidad aparente de las formulaciones Base, 5CH y 10CH en función de la temperatura.

En base a los resultados obtenidos y comparándolos con el rango teórico de porosidad mencionada (22-30 %), podemos decir que los concretos refractarios desarrollados son densos al arrojar porosidades de alrededor del 24 %.

La porosidad presenta variaciones de 1.6 %, con tendencia a aumentar con la adición de “chamota” Este fenómeno puede relacionarse al contenido de cuarzo presente en dicha materia, ya que se ha reportado la generación de grietas periféricas alrededor de esta fase impactando al contenido de porosidad.

5.2 Propiedades Mecánicas

Los resultados de los ensayos de resistencia mecánica (compresión y módulo de ruptura en frío) llevados a cabo a cada una de las formulaciones refractarias propuestas son mostrados en la tabla 23.

Como se puede observar en la tabla anteriormente mostrada, existe una tendencia al incremento de resistencia mecánica, tanto a la compresión como al módulo de ruptura al adicionar la “chamota” a la matriz refractaria. Esta tendencia se presenta en cada una de las temperaturas estudiadas en la presente investigación.

El aumento de la resistencia mecánica es más sensible en las pruebas de CCS en comparación al MOR en frío. A compresión se observa mejoras de hasta un 44 % a 1400 °C, mientras que el incremento en MOR fue de 1 % aproximadamente a la misma temperatura.

La tendencia observada en los cambios de resistencia mecánica puede estar directamente relacionada con el mayor contenido de fases cristalinas provenientes de la “chamota”, tales como la fase mulita, además del desarrollo de un enlace cerámico más fuerte a alta temperatura a través del proceso de sinterización.

Con la finalidad de clarificar la tendencia en resistencia mecánica, es presentado en forma gráfica en las figuras 30 y 31, los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas de CCS y MOR para las formulaciones propuestas y las temperaturas experimentales.

Tabla 23.- Propiedades mecánicas (resistencia a la compresión y módulo de ruptura en frío) con variaciones en la temperatura correspondientes a las formulaciones Base, 5CH y 10CH.

Formulación	Resistencia a la compresión (MPa)	Módulo de ruptura (MPa)
110 °C		
Base	34.74	14.2
5CH	38.56	14.7
10CH	39.37	16.1
815 °C		
Base	29.14	6.5
5CH	29.55	8.2
10CH	36.20	8.4
1050 °C		
Base	26.15	7.7
5CH	27.15	8.7
10CH	36.13	8.8
1400 °C		
Base	40.23	18.5
5CH	57.83	16.8
10CH	58.00	18.8

La figura 30 muestra que efectivamente existe una marcada mejora en resistencia mecánica a la compresión conforme se adiciona la “chamota”. Sin embargo, se puede apreciar claramente que después de los valores de resistencia alcanzados a 110 °C, (valores relacionados directamente con la formación de una liga hidráulica, debido a las reacciones del cemento SECAR) se experimenta una drástica disminución en resistencia alcanzando el mínimo valor de resistencia a 1050 °C.

Dicho fenómeno se presenta de manera más pronunciada tanto en la formulación base, como en la 5CH, lo cual es atribuido a la pérdida de los hidratos y generación de porosidad. Al elevar la temperatura por encima de los 1050 °C, ocurre una tendencia hacia el incremento de resistencia, lo cual puede estar relacionado directamente con las reacciones entre los componentes de la mezcla desarrollándose una liga cerámica; así como a la cantidad de fase cristalina presente.

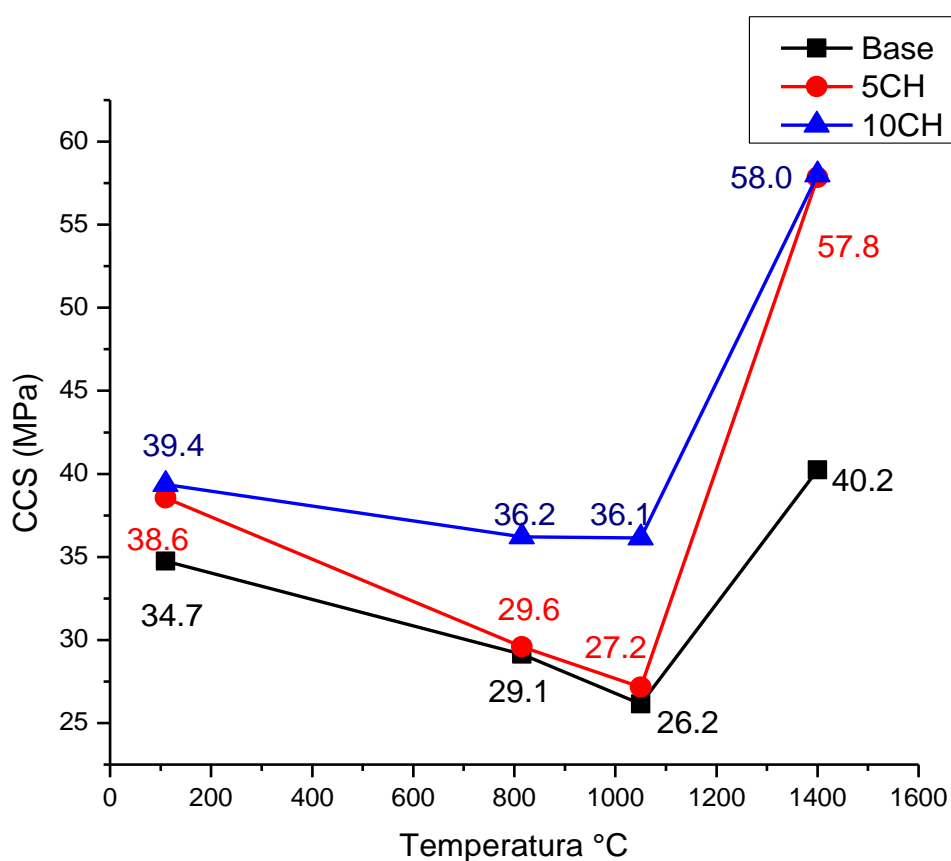


Figura 30.- Resultados de la resistencia a la compresión de las formulaciones Base, 5CH y 10CH en función de la temperatura.

Considerando que la “chamota” presenta altas concentraciones de mulita, el aumento de resistencia mecánica puede estar relacionado con el incremento de dicha fase cristalina en el concreto refractario, ya que tradicionalmente, la fase mulita ha sido correlacionada con aumentos en resistencia debido a su morfología en forma acicular (aguja) que se entrecruzan reforzando a la matriz cerámica.

A 1400 °C se alcanza la máxima resistencia a la compresión registrada de 58 MPa.

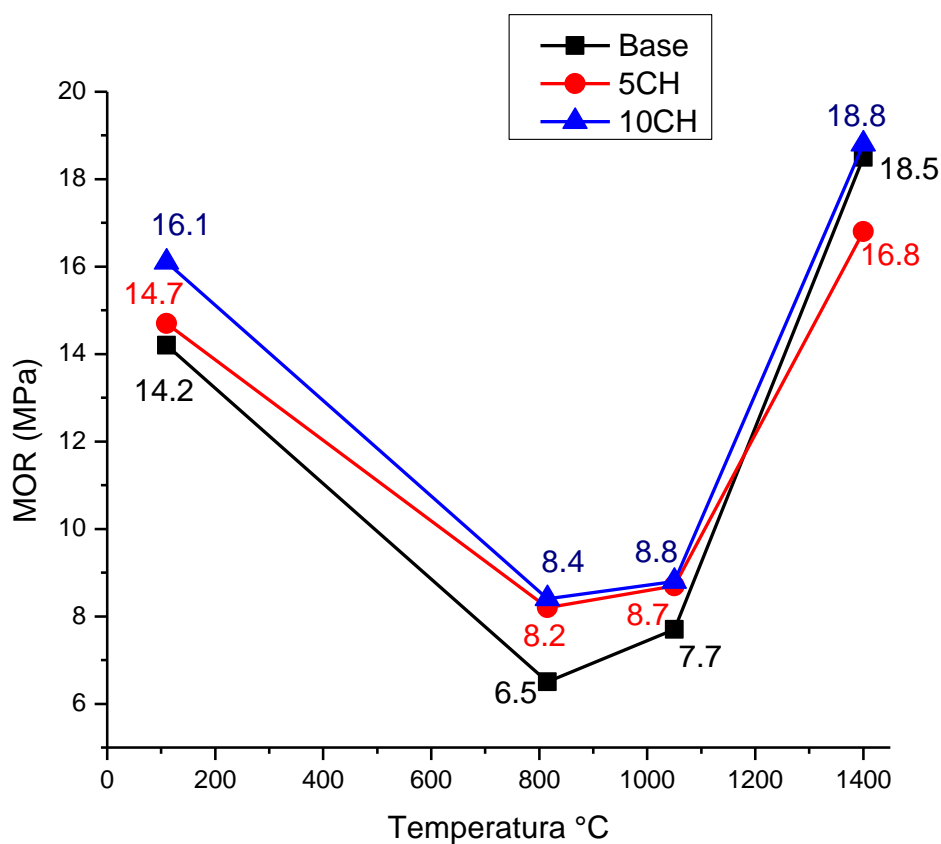


Figura 31.- Resultados del módulo de ruptura en frío de las formulaciones Base, 5CH y 10CH en función de la temperatura.

En la figura 31, se muestran los resultados del módulo de ruptura. Al igual que en la resistencia a la compresión, el comportamiento mecánico a la resistencia al módulo de ruptura sigue una similar tendencia mecánica, en la cual la resistencia disminuye al aumentar la temperatura y sufre un incremento inmediatamente al sobrepasar los 1050 °C, llegando a su máxima resistencia mecánica a 1400 °C.

Comparando los valores de resistencia mecánica de la formulación base contra la formulación 10CH en función de la temperatura, tenemos que a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C la mejora en resistencia mecánica a la flexión fue de 13.38 %, 29.23 %, 14.28 % y 1.62 % respectivamente.

A pesar de que se observan incrementos en resistencia referentes al módulo de ruptura, estos valores no son tan significativos como los observados en la compresión en frío; sin embargo, el concreto refractario con adiciones de “chamota” cumple con los valores de resistencia al módulo de ruptura, al estar un poco más altos que los valores registrados por los concretos refractarios convencionales.

5.3 Difracción de rayos-X

Se realizó el estudio por difracción de rayos-X a las tres formulaciones propuestas en esta investigación; la primera de ellas sin porcentaje de adición de “chamota” (formulación base) y las otras dos con adiciones de “chamota” (formulaciones 5CH y 10CH). Así mismo, se llevó a cabo el estudio por difracción de rayos-X a los 4 tratamientos térmicos; 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C por cada una de las formulaciones propuestas, esto con el fin de observar el desarrollo de las fases mineralógicas en función de la temperatura.

5.3.1 Formulación base

En la figura 32 se muestran los patrones de difracción de rayos-X para la formulación base (referencia) en función de la temperatura de los tratamientos térmicos experimentales.

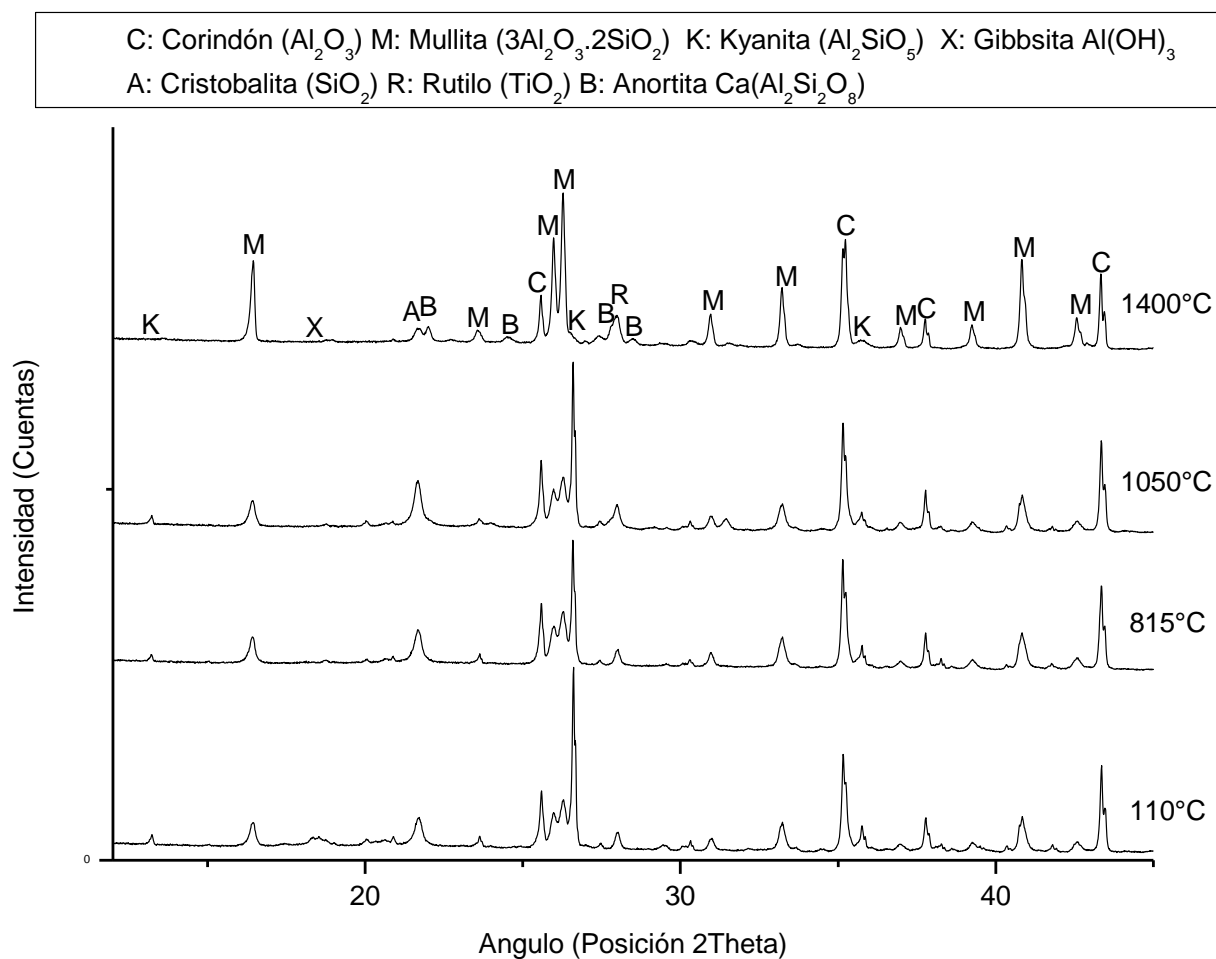


Figura 32.- Patrón de difracción de rayos-X comparativo de la formulación base a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C.

En la tabla 24 se muestran las fases cristalográficas identificadas en función a la temperatura de los tratamientos térmicos realizados para la formulación base.

Tabla 24.- Fases cristalográficas identificadas para la formulación base a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C.

Temperatura	Código de Referencia ICDD	Formula Química	Sistema Cristalino	Nombre Mineral	Grupo Espacial
110 °C	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mulita	Pbam
	01-088-0826	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	SiO_2	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	01-072-1447	Al_2SiO_5	Triclínico	Kyanita	P-1
	03-065-1119	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
	01-076-1782	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoclínico	Gibbsita	P21/n
815°C	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mulita	Pbam
	01-088-0826	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	SiO_2	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	01-072-1447	Al_2SiO_5	Triclínico	Kyanita	P-1
	03-065-1119	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
1050°C	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mulita	Pbam
	01-088-0826	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	SiO_2	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	01-072-1447	Al_2SiO_5	Triclínico	Kyanita	P-1
	03-065-1119	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
1400°C	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mulita	Pbam
	01-088-0826	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	SiO_2	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	03-065-1119	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
	01-070-0287	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	Triclínico	Anortita	P-1

Como se observa en la transición de temperaturas (observar figura 32) a 110 °C se identificaron las fases corindón- Al_2O_3 , mulita- $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, kyanita- Al_2SiO_5 , cristobalita- SiO_2 , rutilo- TiO_2 y gibbsita- $\text{Al}(\text{OH})_3$.

A 815 °C, se presentan las mismas fases cristalográficas que a 110 °C con la única diferencia de la ausencia de la fase hidratada gibbsita, la cual desaparece del difractograma experimental como es observado en la figura 32. Este fenómeno se suscita debido a la temperatura experimental, ya que los hidróxidos se disocian en un rango de temperatura entre 500-850 °C.

Comparando las fases mineralógicas presentes a 110 °C y 815 °C (observar figura 32) se encontró la diferencia más marcada en las reflexiones entre las posiciones 2 Theta entre 18° y 19°. En esta zona se pueden observar la desaparición de la reflexión de la fase gibbsita que representa el 100 % de la intensidad según la carta de datos cristalográficos.

Como se puede observar en la figura 33, la reflexión en el ángulo 2 Theta de 18.3° presente a 110 °C desaparece a 815 °C, esta reflexión pertenece a la fase gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ según la carta ICDD con códigos de referencia 01-076-1782.

Esta identificación referente a la fase gibbsita carece de información puesto que solo se encuentra la reflexión más intensa dentro del difractograma experimental a 110 °C, esto se debe a la baja proporción en la cual se encuentra esta fase con respecto a las otras encontradas. Sin embargo, en resultados posteriores se detallará la formación de este tipo de fases, las cuales corresponden a la hidratación del cemento aluminoso secar 80.

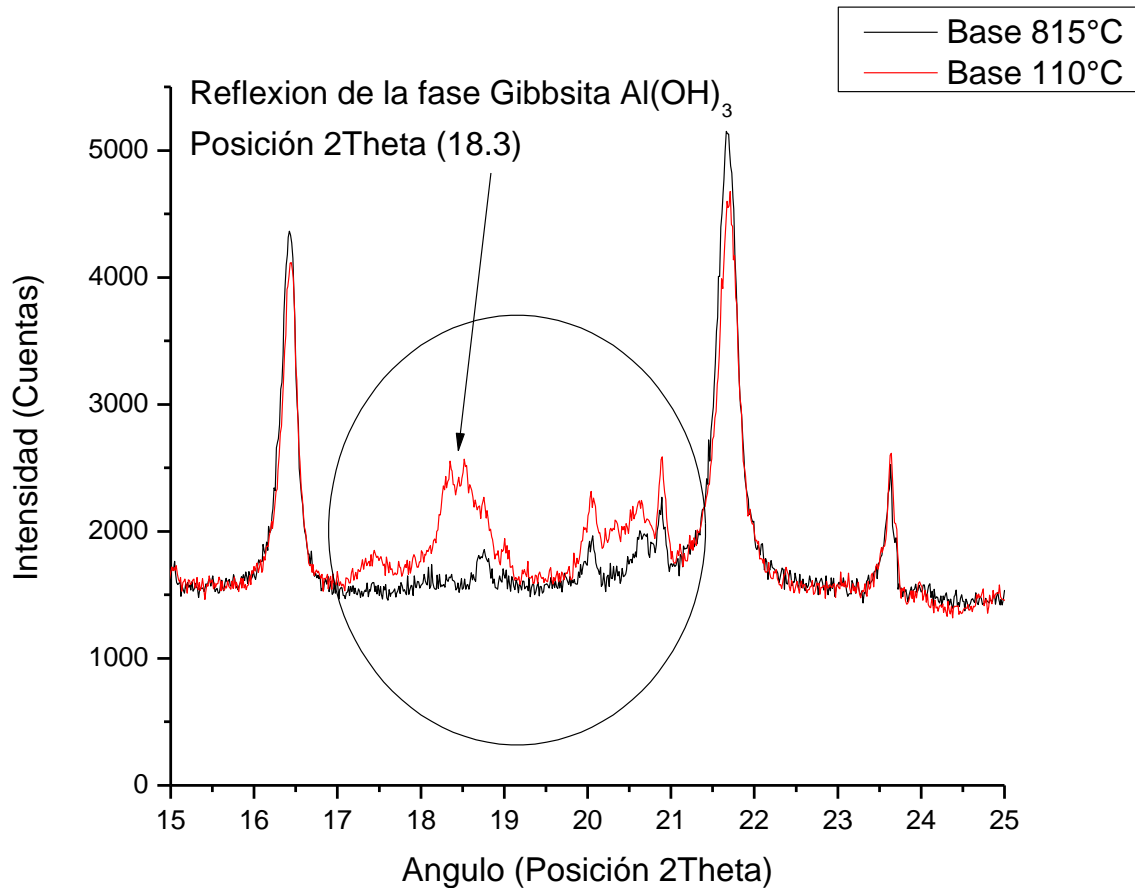


Figura 33.- Difractograma comparativo de la formulación base a 110 °C y 815 °C.

A 1050 °C se observan las mismas fases mineralógicas presentes a 815 °C. Es decir, no hubo formación de nuevas fases.

A 1400 °C podemos observar que, a diferencia de 1050 °C, la fase kyanita- Al_2SiO_5 ya no se presenta. Esta fase es un precursor de la fase mulita, la cual es adiciona como materia prima para promover la formación de mulita. Esta transformación se detalla con profundidad en los resultados obtenidos en la termodifracción realizada para la materia prima kyanita en la sección Anexo.

De una manera más clara en la figura 34 se muestra que la fase kyanita desaparece en la transición de temperaturas, este fenómeno nos asegura la descomposición correcta del precursor para la transformación de la fase mulita.

En el mismo análisis se observa como la fase mulita aumenta a 1400 °C (reflexiones más intensas en los ángulos 2 Theta de 26.25° y 25.95°). La fase mulita es vital para el desarrollo de una alta refractariedad y resistencia mecánica entre otras propiedades importantes.

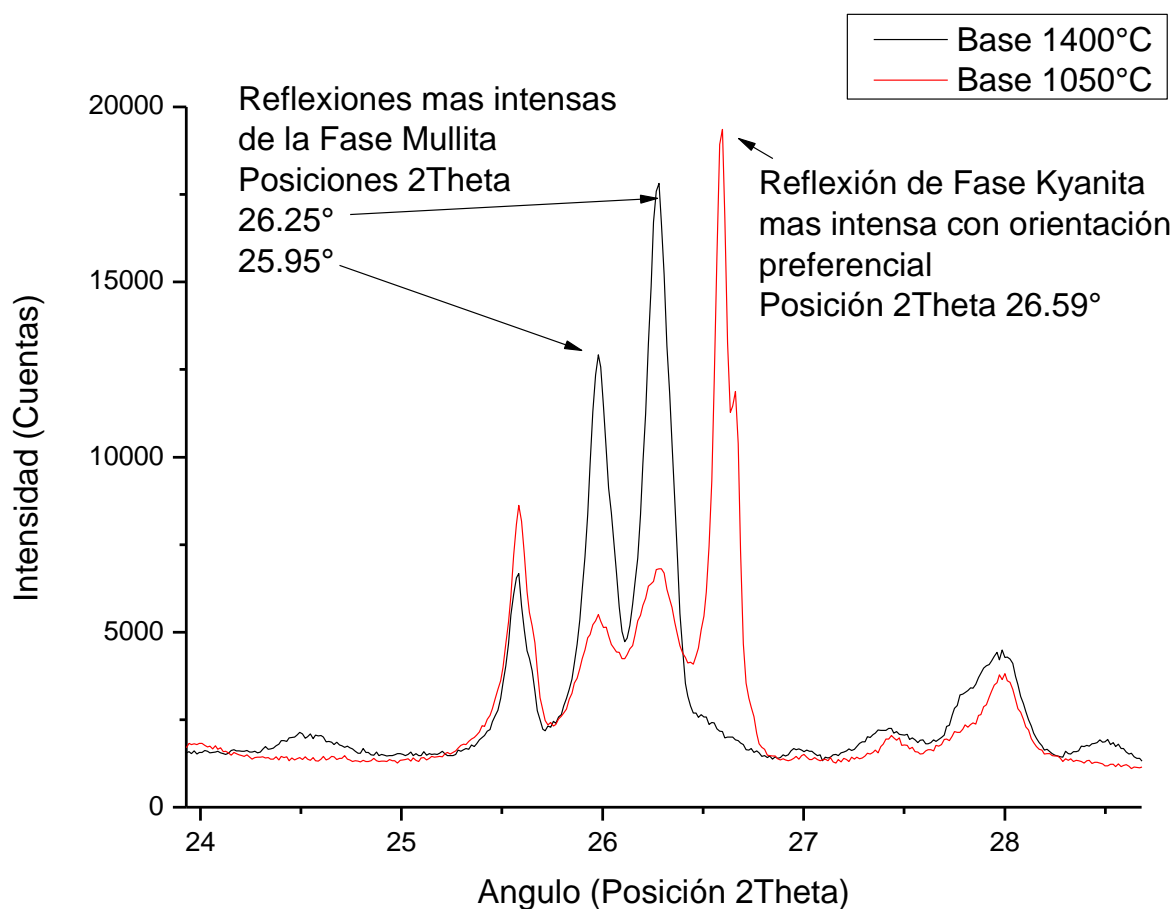


Figura 34.- Difractograma comparativo de la formulación base a 1050 °C y 1400 °C (transición de kyanita-mulita).

A 1400 °C también se puede observar la aparición de la fase anortita en los ángulos 2 Theta 27.8°, 22°, 28.51° y 24.5° (observar figura 35). La fase anortita proviene de la combinación de los óxidos de calcio, silicio y aluminio, esta fase es de bajo punto de fusión (≈1553 °C) y por lo general está presente en refractarios con altos contenidos de cemento aluminoso.

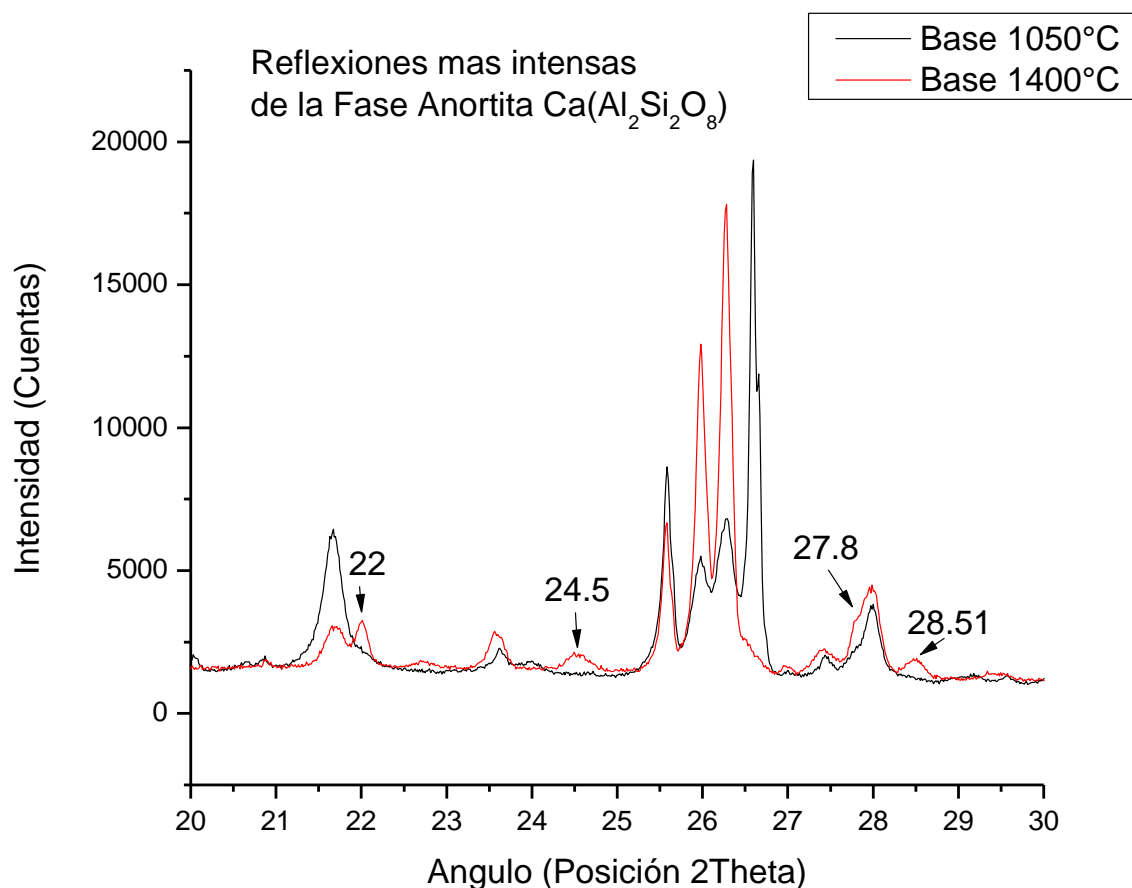


Figura 35.- Difractograma comparativo de la formulación base a 1050 °C y 1400 °C (formación de anortita).

5.3.2 Formulación 5CH

La formulación 5CH es una mezcla de las materias primas base con la diferencia de contar con la sustitución en un 5 % de “flint clay” por la “chamota” (porcelana eléctrica de rechazo).

En la figura 36 se muestran los patrones de difracción encontrados en el análisis de DRX para la formulación 5CH en función de la temperatura (tratamientos térmicos realizados).

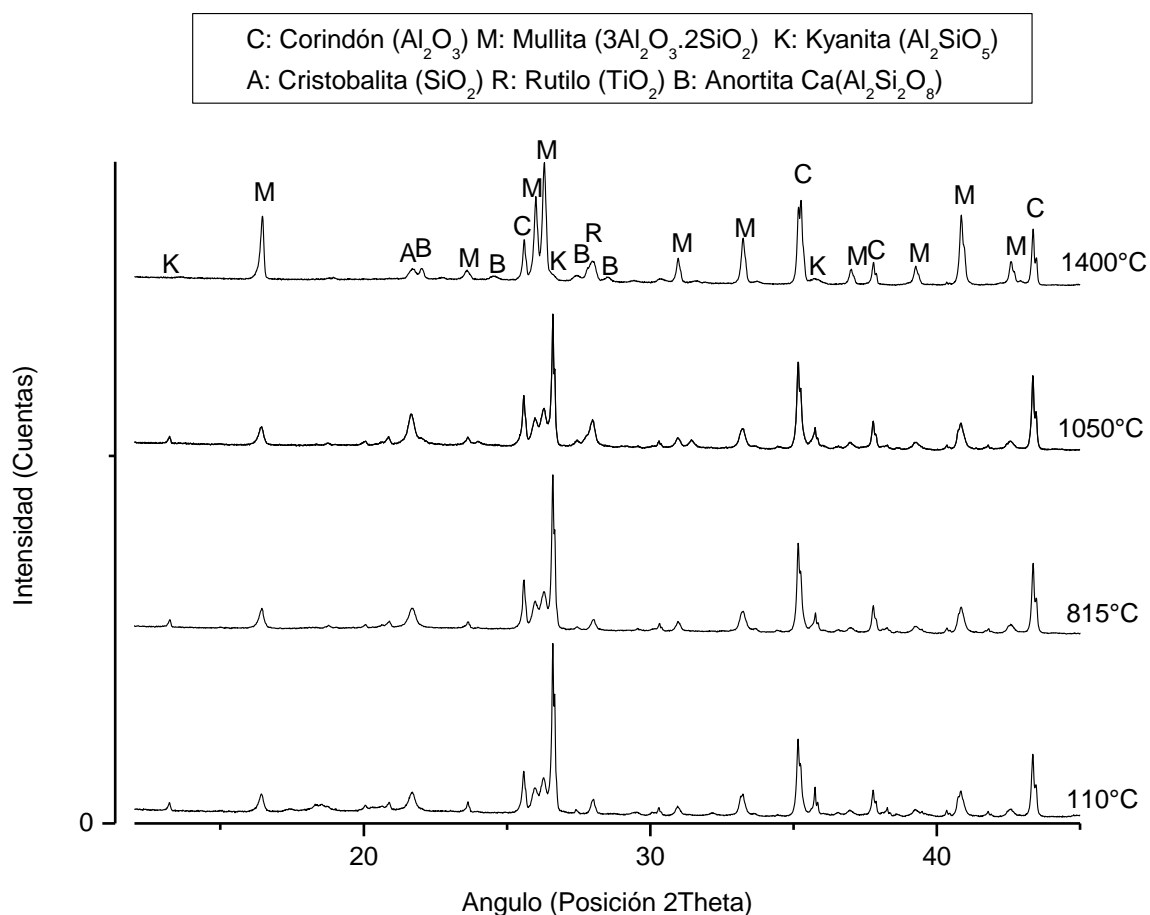


Figura 36.- Patrón de difracción de rayos-X comparativo de la formulación 5CH a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C.

La identificación de fases cristalográficas resultante del análisis llevado a cabo al patrón de difracción de rayos-X mostrado en la figura 36 (formulación 5CH) en función de las temperaturas experimentales (tratamientos térmicos) se detalla en la tabla 25.

Tabla 25.- Fases cristalográficas identificadas para la formulación 5CH a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C.

Temperatura	Código de Referencia ICDD	Formula Química	Sistema Cristalino	Nombre Mineral	Grupo Espacial
110 °C	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mulita	Pbam
	01-088-0826	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	SiO_2	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	01-072-1447	Al_2SiO_5	Triclínico	Kyanita	P-1
	03-065-1119	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
	01-076-1782	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoclínico	Gibbsita	P21/n
815°C	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mulita	Pbam
	01-088-0826	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	SiO_2	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	01-072-1447	Al_2SiO_5	Triclínico	Kyanita	P-1
	03-065-1119	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
1050°C	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mulita	Pbam
	01-088-0826	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	SiO_2	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	01-072-1447	Al_2SiO_5	Triclínico	Kyanita	P-1
	03-065-1119	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
1400°C	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mulita	Pbam
	01-088-0826	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	SiO_2	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	03-065-1119	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
	01-070-0287	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	Triclínico	Anortita	P-1

Como se puede observar, en la formulación 5CH no se encontraron cambios cristalográficos cualitativos sensibles en comparación a la formulación base; es decir, las fases mostradas en ambas formulaciones son las mismas.

Como se observa en la figura 36, para la formulación 5CH a 110 °C se identificaron las fases corindón- Al_2O_3 , mulita- $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, kyanita- Al_2SiO_5 , cristobalita- SiO_2 , rutilo- TiO_2 y gibbsita- $\text{Al}(\text{OH})_3$.

A 815 °C se observan las mismas fases que a 110 °C excepto por la descomposición de la y gibbsita, la cual ya no aparece a 815 °C. Esta descomposición se da específicamente en la posición 2 Theta entre 18° y 19°, en este rango se encuentra la intensidad del 100% de la fase según la carta cristalográfica encontrada.

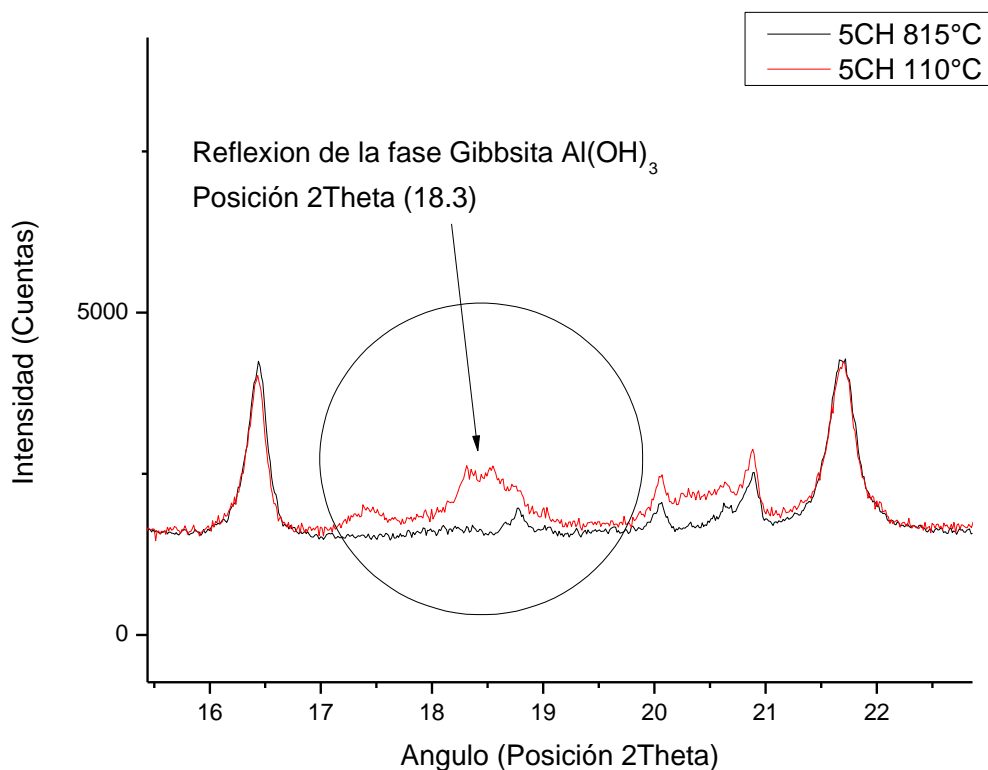


Figura 37.- Difractograma comparativo de la formulación 5CH a 110 °C y 815 °C.

En la figura 37 se presentan los patrones de difracción comparativos de la formulación 5CH a 110 °C y 815 °C. Como podemos observar, la reflexión en el ángulo 2 Theta de 18.3° presente a 110 °C, la cual pertenecen a la fase gibbsita- $\text{Al}(\text{OH})_3$, ya no se presenta a 815 °C. A 1050 °C se observaron las mismas fases mineralógicas presentes a la temperatura de 815 °C; es decir no hubo ningún cambio relevante.

En la figura 38, se observa que para la formulación 5CH al igual que en la formulación base, durante la transición de 1050 °C a 1400 °C se manifiesta la disociación de la fase kyanita; es decir esta fase ya no se presenta a los 1400 °C, pero se observa el incremento en intensidad de la fase mulita.

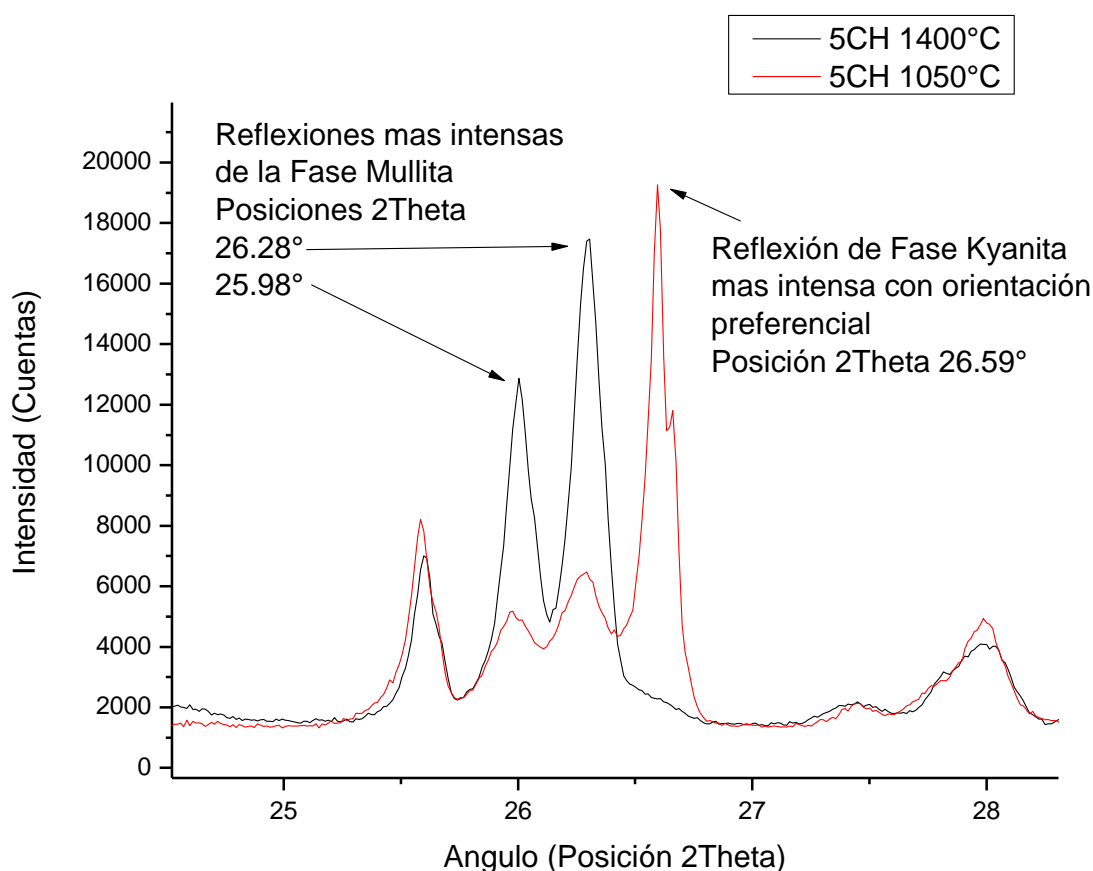


Figura 38.- Difractograma comparativo de la formulación 5CH a 1050 °C y 1400 °C (transición de kyanita-mulita).

Este incremento en intensidad de esta fase, se puede correlacionar como un aumento cuantitativo (cantidad de fase presente), según la comparación de las intensidades relativas del difractograma experimental.

Por otra parte, la transición del tratamiento térmico de 1050 °C a 1400 °C provoca la aparición de la fase anortita $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$. Esta es una fase común en los refractarios con altos contenidos de cemento aluminoso o convencionales (observar figura 39).

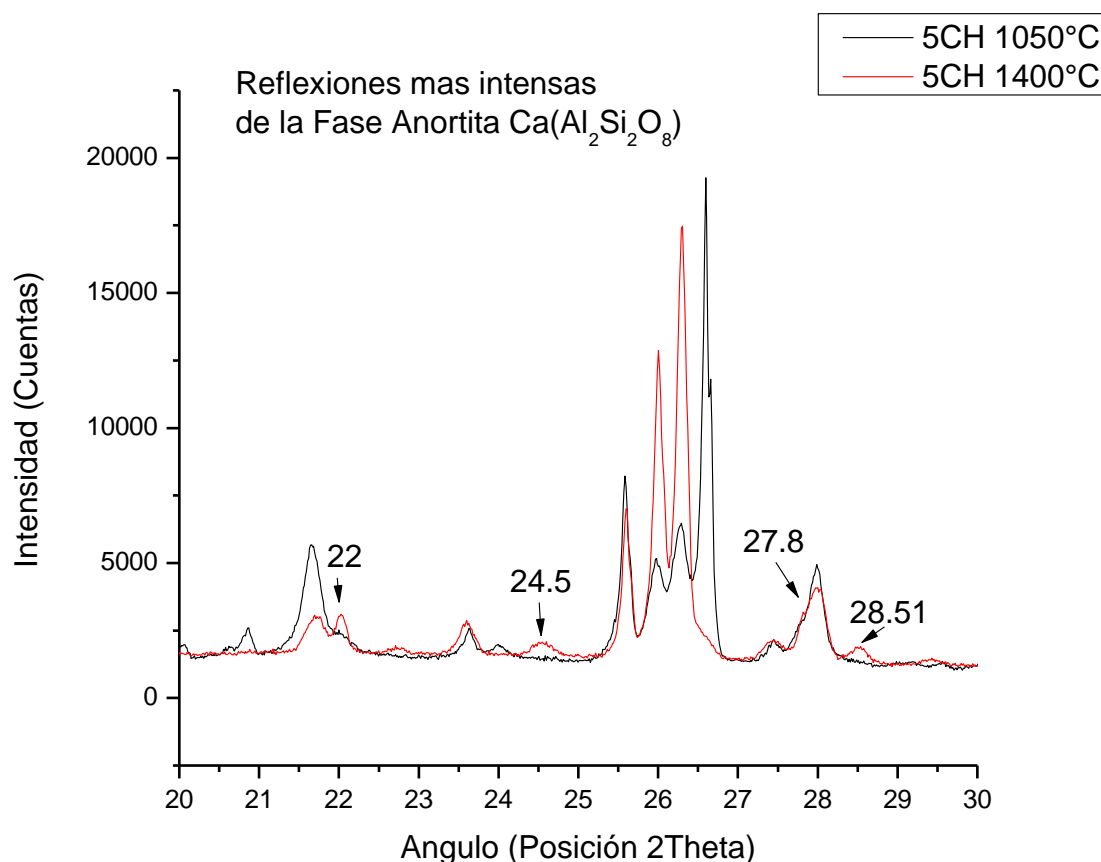


Figura 39.- Difractograma comparativo de la formulación 5CH a 1050 °C y 1400 °C (formación de anortita).

5.3.3 Formulación 10CH

La Formulación se constituye por la sustitución del “flint clay” en un 10 % por “chamota”. En la figura 40 se muestran las fases mineralógicas identificadas en la formulación 10CH para cada una de las temperaturas experimentales (tratamientos térmicos).

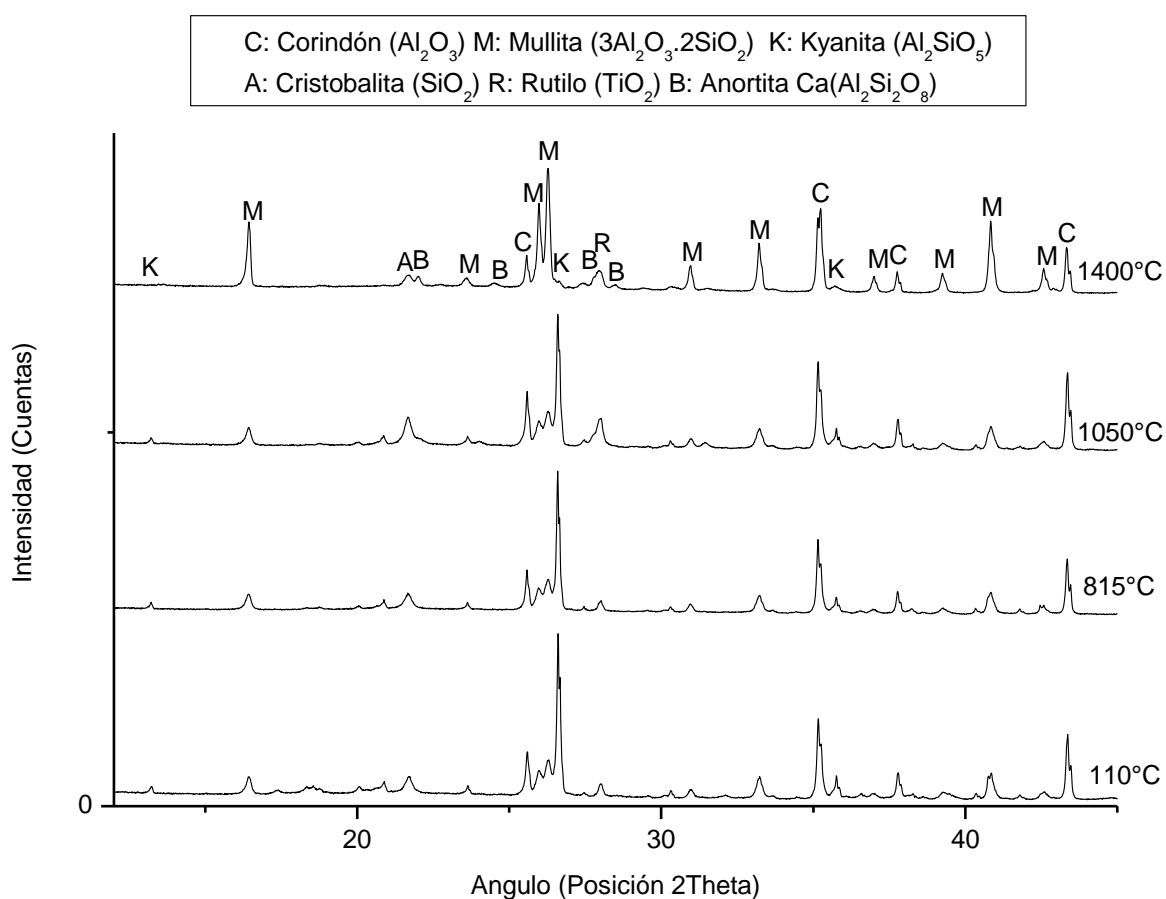


Figura 40.- Patrón de difracción de rayos-X comparativo de la formulación 10CH a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C.

En la tabla 26 se muestran las fases cristalográficas identificadas para la formulación 10CH. Como se puede observar a 110 °C se identificaron las fases cristalográficas corindón- Al_2O_3 , mullita- $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, kyanita- Al_2SiO_5 , cristobalita- SiO_2 , rutilo- TiO_2 y gibbsita- $\text{Al}(\text{OH})_3$. Al igual que en las dos formulaciones anteriores, el aumento de temperatura de 110 °C a 815 °C solo registró la pérdida de las reflexiones de la fase gibbsita- $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Tabla 26.- Fases cristalográficas identificadas para la formulación 10CH a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C.

Temperatura	Código de Referencia ICDD	Formula Química	Sistema Cristalino	Nombre Mineral	Grupo Espacial
110 °C	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mullita	Pbam
	01-088-0826	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	SiO_2	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	01-072-1447	Al_2SiO_5	Triclínico	Kyanita	P-1
	03-065-1119	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
	01-076-1782	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Monoclínico	Gibbsita	P21/n
815°C	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mullita	Pbam
	01-088-0826	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	SiO_2	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	01-072-1447	Al_2SiO_5	Triclínico	Kyanita	P-1
	03-065-1119	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
1050°C	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mullita	Pbam
	01-088-0826	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	SiO_2	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	01-072-1447	Al_2SiO_5	Triclínico	Kyanita	P-1
	03-065-1119	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
1400°C	01-083-1881	$\text{Al}_{2.272}\text{O}_{4.864}\text{Si}_{0.728}$	Ortorrómbico	Mullita	Pbam
	01-088-0826	Al_2O_3	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-082-0512	SiO_2	Tetragonal	Cristobalita	P41212
	03-065-1119	TiO_2	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
	01-070-0287	$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$	Triclinico	Anortita	P-1

Al igual que en las formulaciones base y 5CH, en la formulación 10 CH a 815 °C ya no se observa entre los ángulos 2 Theta 18° y 19°, los picos reflexivos correspondientes a las señales de la fase gibbsita- $\text{Al}(\text{OH})_3$. En la figura 41 se muestra los patrones de difracción en donde se señala la transición de 110 °C a 815 °C para la formulación 10CH en los ángulos señalados anteriormente referentes a la fase gibbsita.

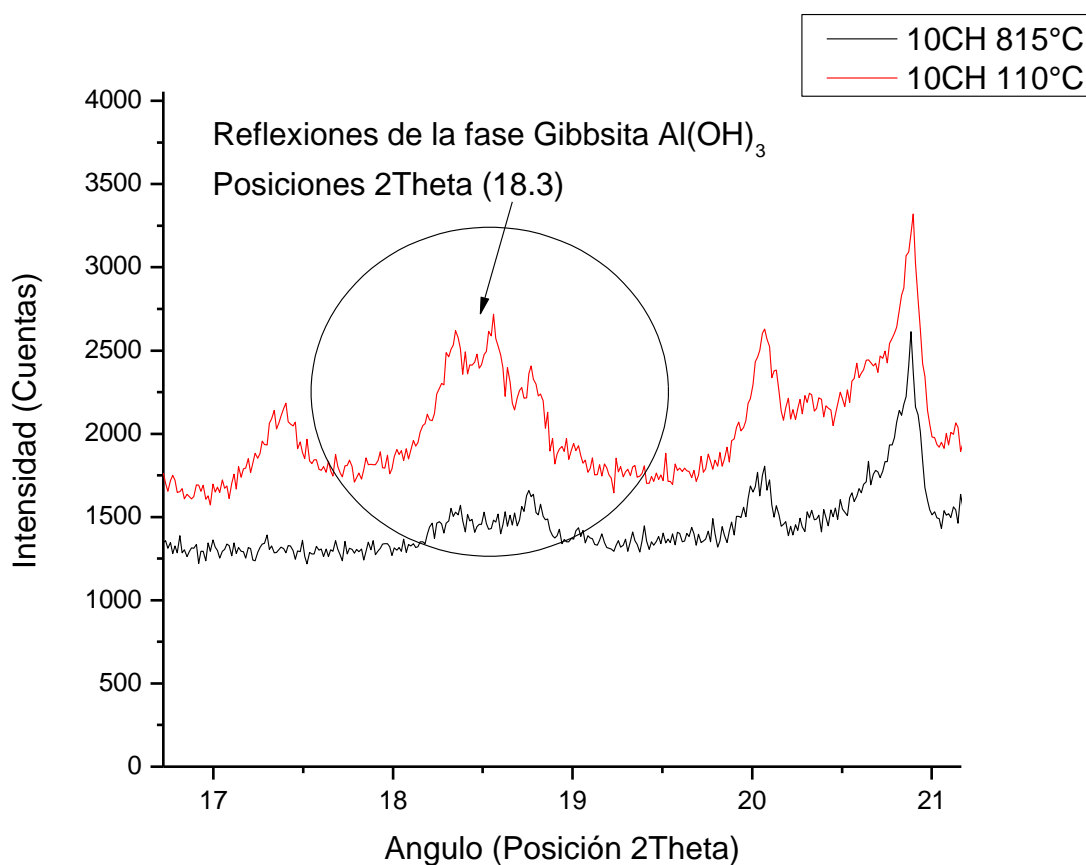


Figura 41.- Difractograma comparativo de la formulación 10CH a 110 °C y 815 °C.

A 1050 °C se identificaron las mismas fases cristalográficas presentes a la temperatura de 815 °C, y no se reporta cambios relevantes.

A 1400 °C, se presentan las mismas fases cristalográficas identificadas a la temperatura de 1050 °C a excepción de las mismas diferencias reportadas en las formulaciones base y 5CH; es decir ya no se presenta la fase kyanita pero si el aumento en intensidad de la fase mulita; además de la aparición de la fase anortita.

En la figura 42, se muestra la transición kyanita-mulita presente entre los 1050 °C y 1400 °C para la formulación 10CH.

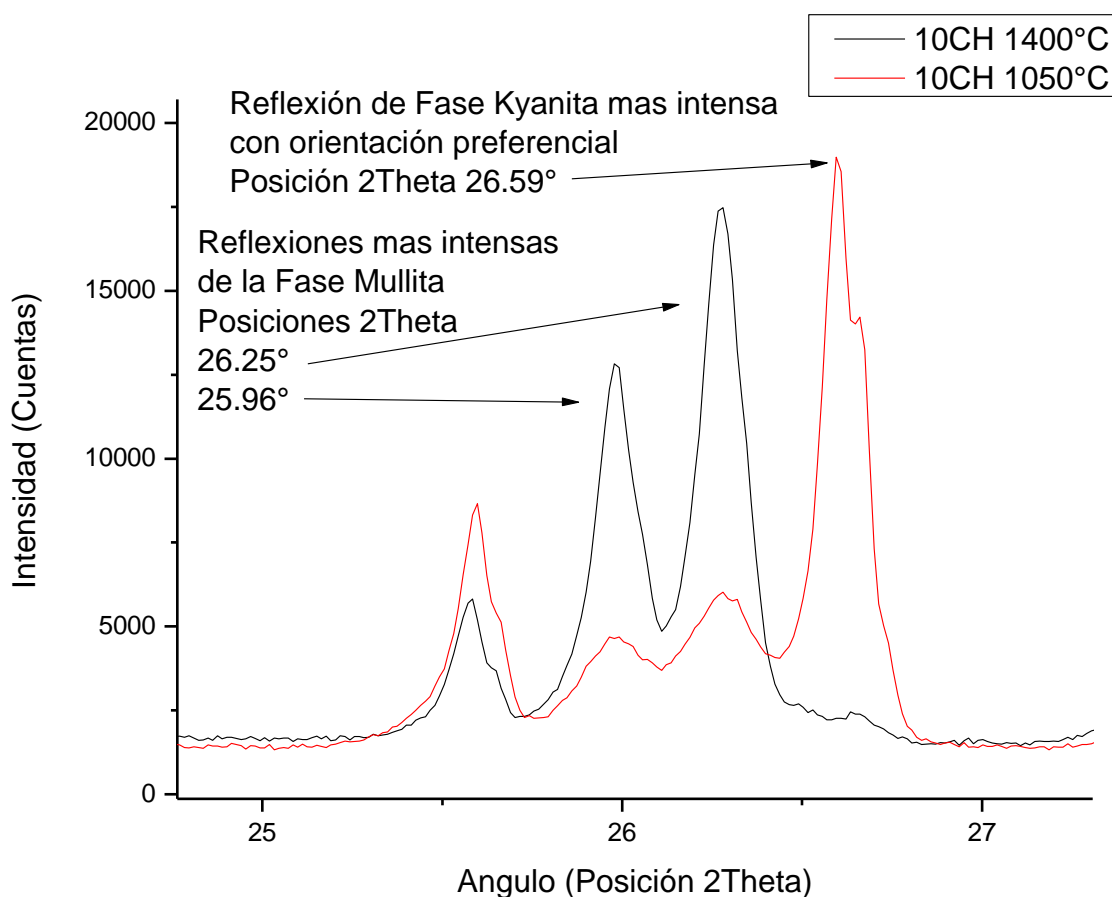


Figura 42.- Difractograma comparativo de la formulación 10CH a 1050 °C y 1400 °C (transición de kyanita-mulita).

En la figura 43 se muestran la identificación detallada de las reflexiones de la fase anortita- $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$.

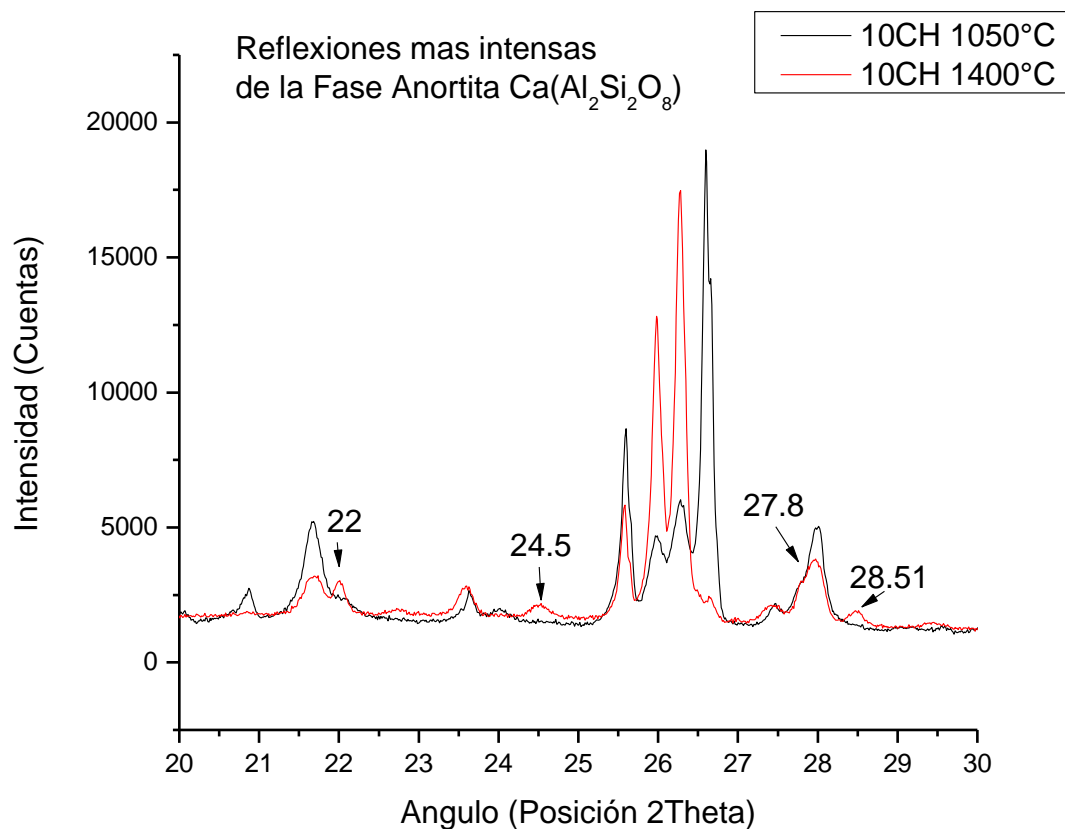


Figura 43.- Difractograma comparativo de la formulación 10CH a 1050 °C y 1400 °C (formación de anortita).

5.3.3 Método de refinamiento Rietveld

Con el fin de correlacionar el aumento de resistencia mecánica con los cambios cristalográficos de fases presentes o formadas en el cuerpo cerámico refractario sinterizado, se llevó a cabo un refinamiento Rietveld.

En este estudio, se analiza específicamente la formación o cambios cristalográficos de las fases presentes a 1400 °C. En este análisis se debe dar un seguimiento especial a la fase mulita, ya que es de vital importancia para los materiales cerámicos silico-aluminosos, puesto que ésta exhibe excelentes propiedades mecánicas y es la encargada de proporcionar resistencia mecánica al cuerpo cerámico a altas temperaturas.

En la tabla 27 se muestran los resultados obtenidos del refinamiento para las tres formulaciones a 1400 °C.

Mediante el análisis de resultados a 1400 °C plasmados en la tabla 27, existe una tendencia al aumento de la fase mulita de la formulación base a la formulación 10CH en un 6.57 % en peso. Esto implica que al haber más fase mulita el incremento en resistencia es superior, tal como se muestra en los resultados mecánicos de compresión y módulo de ruptura en frío (44 % y 1 % de mejoramiento mecánico respectivamente).

Así mismo, es importante hacer mención que la fase anortita fue disminuyendo conforme a la adición de “chamota”. Este fenómeno puede resultar en un incremento en la resistencia mecánica a alta temperatura, debido a que esta fase es de bajo punto de fusión (≈ 1553 °C) y al disminuir su cantidad aumenta la refractariedad del cuerpo cerámico.

Esta fase es común en los concretos refractarios densos o convencionales por las altas cantidades de cemento aluminoso usado, para esta investigación se usaron porcentajes mayores a un 10 % en peso.

Otro punto importante es la disminución de corindón en un 12 % confirmando la reacción química entre la alúmina y la sílice para la formación de mulita- $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Tabla 27.- Resultados del refinamiento Rietveld de las formulaciones base, 5CH y 10 CH a 1400 °C.

Muestra	Fase	% en peso	Parámetros de red (Å) – (°)		χ^2
Base 1400°C	Mulita	57.8	a = 7.554 b = 7.696 c = 2.888	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$	2.27277
	Corindón	27.2	a = 4.761 b = 4.761 c = 12.996	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 120$	
	Anortita	14.2	a = 8.173 b = 12.868 c = 12.927	$\alpha = 85.846$ $\beta = 81.042$ $\gamma = 89.190$	
	Cristobalita	0.7	a = 4.997 b = 4.997 c = 7.07	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$	
5CH 1400°C	Mulita	58.2	a = 7.554 b = 7.696 c = 2.888	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$	2.23914
	Corindón	27.4	a = 4.761 b = 4.761 c = 12.996	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 120$	
	Anortita	13.7	a = 8.173 b = 12.868 c = 12.925	$\alpha = 85.833$ $\beta = 81.065$ $\gamma = 89.184$	
	Cristobalita	0.7	a = 4.997 b = 4.997 c = 7.07	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$	
10CH 1400°C	Mulita	61.6	a = 7.553 b = 7.695 c = 2.887	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$	2.26134
	Corindón	23.9	a = 4.761 b = 4.761 c = 12.996	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 120$	
	Anortita	13.6	a = 8.173 b = 12.868 c = 12.925	$\alpha = 85.854$ $\beta = 81.075$ $\gamma = 89.296$	
	Cristobalita	0.8	a = 4.997 b = 4.997 c = 7.07	$\alpha = 90$ $\beta = 90$ $\gamma = 90$	

La fase cristobalita sufre un aumento casi despreciable al pasar de un 0.7 % en peso en las formulaciones base y 5CH a un 0.8 % en peso en la formulación 10CH.

El aspecto más importante a resaltar en este análisis fue la formación de la fase mulita, esta fase es vital para el desarrollo de resistencia mecánica a altas temperaturas, así como exhibir mejores propiedades refractarias. Como se puede observar en la tabla 27, esta fase aumenta en un 6.57 % en peso desde la formulación base a la formulación 10CH. Con esto podemos atribuir que el aumento de la resistencia mecánica puede estar relacionada al aumento de la fase mulita por efecto de la sustitución del “flint clay” por la porcelana de rechazo (“chamota”).



Conclusiones

- Se consiguió determinar la influencia que existe en la sustitución de una materia prima común por material de rechazo proveniente de la industria cerámica de la porcelana en un concreto refractario tipo convencional.
- Se obtuvieron mejoras en las propiedades mecánicas tanto de compresión como de flexión a temperatura ambiente.
- Se mejoró en un 44 % las propiedades mecánicas a la compresión en frío en los concretos refractarios tratados térmicamente a 1400 °C. En referencia a la propiedad de módulo de ruptura, encontramos un aumento de tan sólo 1.6 % para la formulación 10CH a 1400 °C.
- En general, la porosidad alcanzada en las formulaciones propuestas presenta un porcentaje alrededor del 24 % con despreciables variaciones entre cada una de ellas. El resultado obtenido de porosidad se atribuye a un adecuado proceso de fabricación. En teoría un concreto refractario convencional posee porosidades en el rango de 22 al 30 % posterior al tratamiento térmico (1400°C).
- La densidad de las formulaciones se encuentra alrededor de 2.3 gr/cm³; por lo que esto, nos ayuda a confirmar la obtención de un concreto tipo denso, el cual teóricamente presenta densidades por encima de 1.9 gr/cm³.

- Se identificaron las fases mineralógicas para cada una de las materias primas utilizadas y los concretos refractarios fabricados en cada una de las composiciones y tratamientos térmicos propuestos.
- El aumento de la resistencia mecánica se atribuye al incremento de la fase mulita (entre la formulación base y la 10CH) a 1400 °C. Esta fase incrementa en un 6.57 % en peso, valor obtenido mediante el método de refinamiento Rietveld.
- Se obtuvo la evolución mineralógica de las materias primas kyanita y secar 80 mediante un análisis por difracción de rayos-X a altas temperaturas in situ o termodifracción. Estos materiales son de gran importancia, ya que la kyanita es precursor de la fase mulita y el secar 80 es el material de liga hidráulica a temperatura ambiente, el cual sufre proceso de deshidratación en consecuencia del aumento de la temperatura. Con el fin de conocer las temperaturas de interés donde se presentan cambios de fases importantes, se encontraron temperaturas relevantes por análisis térmicos TGA-DTA para los materiales antes mencionados.



Recomendaciones

En base a las conclusiones encontradas, es importante mencionar las siguientes recomendaciones con el fin de complementar los resultados obtenidos, así como proponer futuros trabajos de investigación en la línea de materiales cerámicos refractarios.

- En esta investigación sólo se tuvo la oportunidad de evaluar las propiedades mecánicas en frío; sin embargo, es importante realizar pruebas mecánicas en caliente con el fin de conocer las propiedades mecánicas del material a temperaturas elevadas similares a las alcanzadas en servicio.
- Con el objetivo de complementar la atribución del aumento de la resistencia mecánica, se recomienda evaluar las formulaciones propuestas en cada uno de sus tratamientos térmicos por caracterización de microscopía óptica de barrido, para así de esta manera visualizar cambios microestructurales en referencia a la adición de la porcelana de rechazo.
- Es importante complementar el estudio con análisis térmico para correlacionar eventos térmicos con los cambios cristalográficos y las propiedades mecánicas resultantes de las formulaciones propuestas.



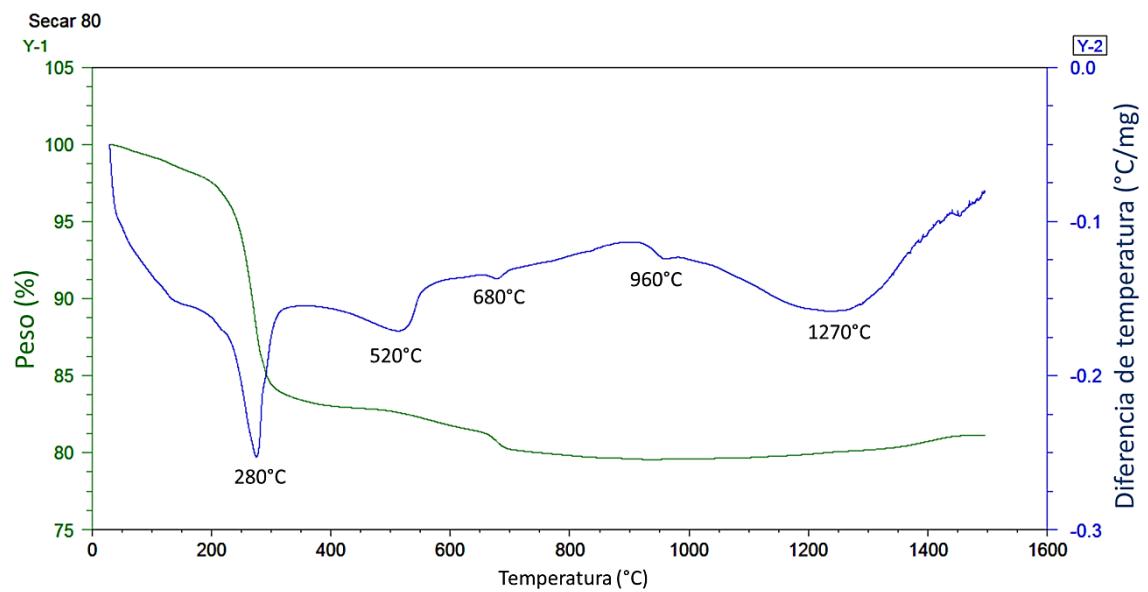
Anexo

A1. Estudio de las materias primas secar 80 y kyanita

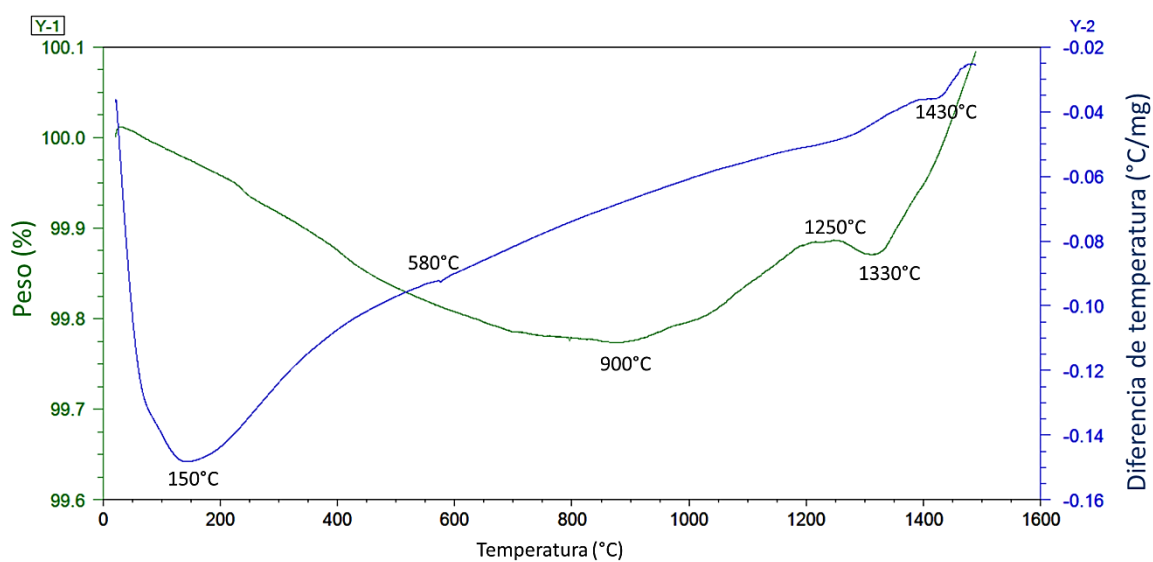
Debido a los sucesos cristalográficos presentados durante la evaluación por DRX, específicamente relacionados con la fase gibbsita y kyanita, se presentó la iniciativa de evaluar por análisis térmico (diferencial y termogravimétrico) y termodifracción dos de las materias primas; (1) secar 80 material ligante y donde posiblemente proviene la fase gibbsita y (2) kyanita precursor de la fase mulita.

A1.1 Análisis térmico DTA-TGA

Se realizaron análisis térmico diferencial y de termogravimetría, DTA-TGA (por sus siglas en inglés respectivamente) con el fin de obtener el estudio de la evolución de las formulaciones refractarias sometiéndolos a altas temperaturas. Para esta investigación se analizaron dos de las materias primas: secar 80 y kyanita. En la figura 44 se muestran las curvas térmicas de las dos materias primas.



(a)



(b)

Figura 44.- Curvas térmicas DTA-TGA de las materias primas, (a) secar 80 y (b) kyanita.

De los resultados del análisis térmico del secar 80, se obtuvieron 8 temperaturas de interés para ser evaluadas mediante la técnica de DRX a altas temperaturas (termodifracción).

Según los eventos térmicos suscitados durante el análisis térmico simultáneo por DTA-TGA, se establecen las siguientes temperaturas de interés: 25 °C (temperatura ambiente), 110 °C, 280 °C, 520 °C, 680 °C, 960 °C, 1270 °C y 1350 °C. El establecimiento de dichas temperaturas responde a la búsqueda de cambios cristalográficos en las fases presentes en la materia prima conforme aumenta la temperatura.

En la figura 44 (a) se observan 5 endotermas, las cuales se encuentran a 280 °C, 520 °C, 680 °C, 960 °C y 1270 °C. En el rango de 280 °C a 680 °C se llevan a cabo los procesos de deshidratación de los productos de la liga hidráulica, en este rango de temperaturas se observa una disminución en peso de alrededor de un 20 %.

Durante la hidratación del cemento aluminoso se generan dos principales productos de hidratación; la gibbsita- $\text{Al}(\text{OH})_3$ y aluminato de calcio hidratado- $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6$.

Por otro lado, la deshidratación de las dos fases resulta en la generación de la fase corindón- Al_2O_3 y mayenita- C_{12}A_7 .

A partir de 960 °C comienzan procesos de descomposición de las fases de deshidratación en los aluminatos de calcio; CA y CA_2 . Esta descomposición se relaciona con las endotermas presentes a 960 °C y 1270 °C.

En la figura 44 (b) correspondiente a la curva térmica de la materia prima kyanita podemos contemplar 3 endotermas, las cuales se encuentran a 150 °C, 580 °C y 1430 °C. Además, se presentan 2 caídas en el porcentaje en peso de la muestra a las temperaturas de 900 °C y 1330 °C.

La primera endoterma registrada a 150 °C no es representativa de ningún cambio importante en la cristalografía de la muestra, por esta razón no es considerada como de gran interés en el análisis por DRX a altas temperaturas; sin embargo, se considerará como simple recopilación de datos.

La sílice-SiO₂, presente a temperatura ambiente en la kyanita, cuenta con fases polimórficas estables con cambios de reordenamiento estructural y meta estables con evoluciones de desplazamiento.

En el rango de temperaturas entre 580 °C (endoterma) y 900°C, la fase estable cuarzo- α sufre un cambio de desplazamiento a cuarzo- β ; es decir, no cambia su estructura cristalina, pero si su acomodo atómico dentro de la celda unidad. En este intervalo de temperaturas se encuentra la primera caída en peso con tan solo un 0.33 %.

En el intervalo de temperaturas entre 1250 °C y 1330 °C comienza la segunda caída en peso con solo un 0.02 %, después de esta temperatura se observa el último endoterma cotejado a 1430 °C.

Los eventos térmicos en el rango de temperatura de 1250 °C a 1430 °C se relacionan a dos fenómenos; el primero de ellos, es el cambio reconstructivo de la fase cuarzo- β a cristobalita y el segundo se relaciona a la formación de la fase mulita que emerge como producto de descomposición de la kyanita.

En general, se encontraron 8 temperaturas de interés para establecer el análisis de termodifracción. En base a los resultados obtenidos durante el análisis térmico de la materia prima kyanita se establecen las siguientes temperaturas 25 °C, 150 °C, 580 °C, 900 °C, 1250 °C, 1330 °C, 1430 °C y 1500 °C.

A1.2 Análisis de termodifracción.

La termodifracción es un análisis de DRX in. situ. a altas temperaturas. Con el fin de evaluar los cambios cristalográficos a las temperaturas experimentales, se dió inicio a la evaluación por termodifracción.

Para las pruebas realizadas por termodifracción se usó una cámara de temperatura Anton Paar HTK 16N, la cual te permite analizar muestras hasta 1600 °C.

En la figura 45, se muestran los difractogramas correspondientes al secar 80, en cada uno de los tratamientos térmicos (temperaturas experimentales) seleccionadas en base a los análisis térmicos en un rango de interés 2 Theta de 15° a 35°.

Como se puede observar en la figura 45, los resultados mediante DRX mostraron cambios cristalográficos de los productos de hidratación provenientes de la liga hidráulica en respuesta a la deshidratación, y por consiguiente la descomposición de éstas. Es decir, se obtuvo un mecanismo de hidratación, posteriormente deshidratación y al final una descomposición de los productos.

En la tabla 28 se señalan las fases presentes en cada una de las temperaturas experimentales seleccionadas. Es preciso señalar que el platino (Pt) aparece en la identificación de fases puesto que el porta muestras de la cámara de temperatura es de dicho material.

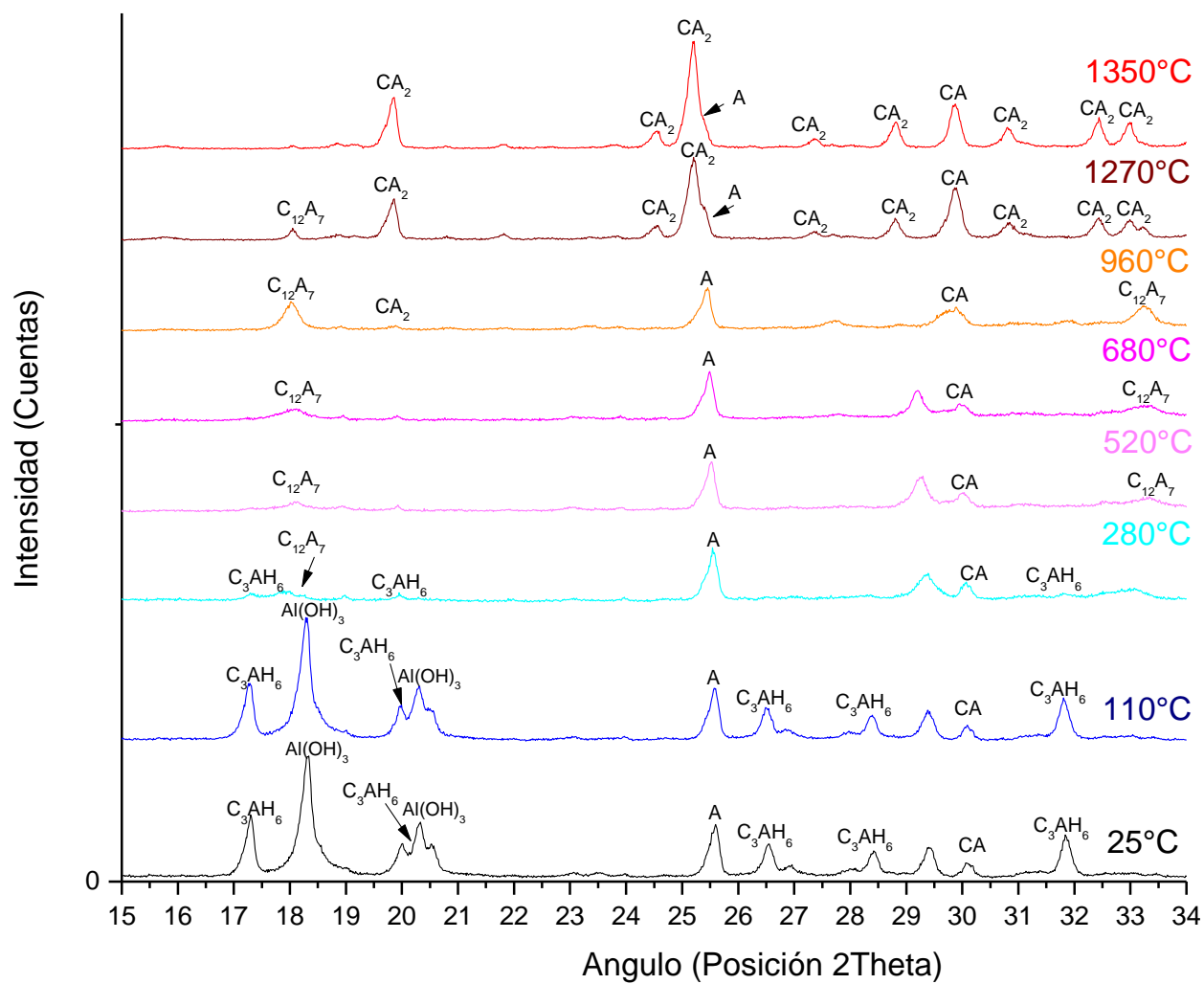


Figura 45.- Patrones comparativos de los resultados de termodifracción del secar 80
(A = Al_2O_3 , C = CaO, H = H_2O).

Tabla 28.- Fases cristalográficas identificadas en la termodifracción del secar 80.

Temperatura	Código de Referencia ICDD	Formula Química	Sistema Cristalino	Nombre Mineral	Grupo Espacial
25 °C	01-088-0826	Al ₂ O ₃	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-076-1782	Al (OH) ₃	Monoclínico	Gibbsita	P21/n
	01-079-1286	Ca ₃ Al ₂ O ₆ (H ₂ O) ₆	Cubico	Aluminato de Calcio Hidratado	Ia-3d
	01-076-7124	Ca (Al ₂ O ₄)	Monoclínico	Aluminato de Calcio	P21/n
	01-070-2057	Pt	Cubico	Platino	Fm-3m
110 °C	01-088-0826	Al ₂ O ₃	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-076-1782	Al (OH) ₃	Monoclínico	Gibbsita	P21/n
	01-079-1286	Ca ₃ Al ₂ O ₆ (H ₂ O) ₆	Cubico	Aluminato de Calcio Hidratado	Ia-3d
	01-076-7124	Ca (Al ₂ O ₄)	Monoclínico	Aluminato de Calcio	P21/n
	01-070-2057	Pt	Cubico	Platino	Fm-3m
280 °C	01-088-0826	Al ₂ O ₃	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-079-1286	Ca ₃ Al ₂ O ₆ (H ₂ O) ₆	Cubico	Aluminato de Calcio Hidratado	Ia-3d
	01-076-7124	Ca (Al ₂ O ₄)	Monoclínico	Aluminato de Calcio	P21/n
	01-070-2057	Pt	Cubico	Platino	Fm-3m
	01-048-9899	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Cubico	Mayenita	I-43d
520 °C	01-088-0826	Al ₂ O ₃	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-076-7124	Ca (Al ₂ O ₄)	Monoclínico	Aluminato de Calcio	P21/n
	01-070-2057	Pt	Cubico	Platino	Fm-3m
	01-048-9899	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Cubico	Mayenita	I-43d
680 °C	01-088-0826	Al ₂ O ₃	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-076-7124	Ca (Al ₂ O ₄)	Monoclínico	Aluminato de Calcio	P21/n
	01-070-2057	Pt	Cubico	Platino	Fm-3m
	01-048-9899	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Cubico	Mayenita	I-43d
960 °C	01-088-0826	Al ₂ O ₃	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-076-7124	Ca (Al ₂ O ₄)	Monoclínico	Aluminato de Calcio	P21/n
	01-070-2057	Pt	Cubico	Platino	Fm-3m
	01-048-9899	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Cubico	Mayenita	I-43d
	00-007-0082	CaAl ₄ O ₇	Monoclínico	Aluminato de Calcio	C2/c
1270 °C	01-088-0826	Al ₂ O ₃	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-076-7124	Ca (Al ₂ O ₄)	Monoclínico	Aluminato de Calcio	P21/n
	01-070-2057	Pt	Cubico	Platino	Fm-3m
	01-048-9899	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃	Cubico	Mayenita	I-43d
	00-007-0082	CaAl ₄ O ₇	Monoclínico	Aluminato de Calcio	C2/c
1350 °C	01-088-0826	Al ₂ O ₃	Romboédrico	Corindón	R-3c
	01-076-7124	Ca (Al ₂ O ₄)	Monoclínico	Aluminato de Calcio	P21/n
	01-070-2057	Pt	Cubico	Platino	Fm-3m
	00-007-0082	CaAl ₄ O ₇	Monoclínico	Aluminato de Calcio	C2/c

En base a los resultados tenemos que a temperaturas de 25 °C y 110 °C se encontraron las fases hidratadas de la liga hidráulica gibbsita- $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el aluminato de calcio hidratado- C_3AH_6 , así mismo se presenta la fase corindón- Al_2O_3 y aluminato de calcio-CA.

Tal como lo muestra la figura 46, en el difractograma correspondiente a la temperatura de 280 °C podemos constatar que las reflexiones de la fase gibbsita- $\text{Al}(\text{OH})_3$ ya no se presentan. La disminución en intensidad de la segunda fase de hidratación; es decir el aluminato de calcio hidratado- C_3AH_6 responde a efectos de deshidratación y la aparición de una nueva fase. La deshidratación de los productos de la liga hidráulica descompone a las fases corindón y mayenita (aluminato de calcio- C_{12}A_7), esta última aparece a 280 °C con su reflexión de 100 % en intensidad en el ángulo 2 Theta de 18.03°.

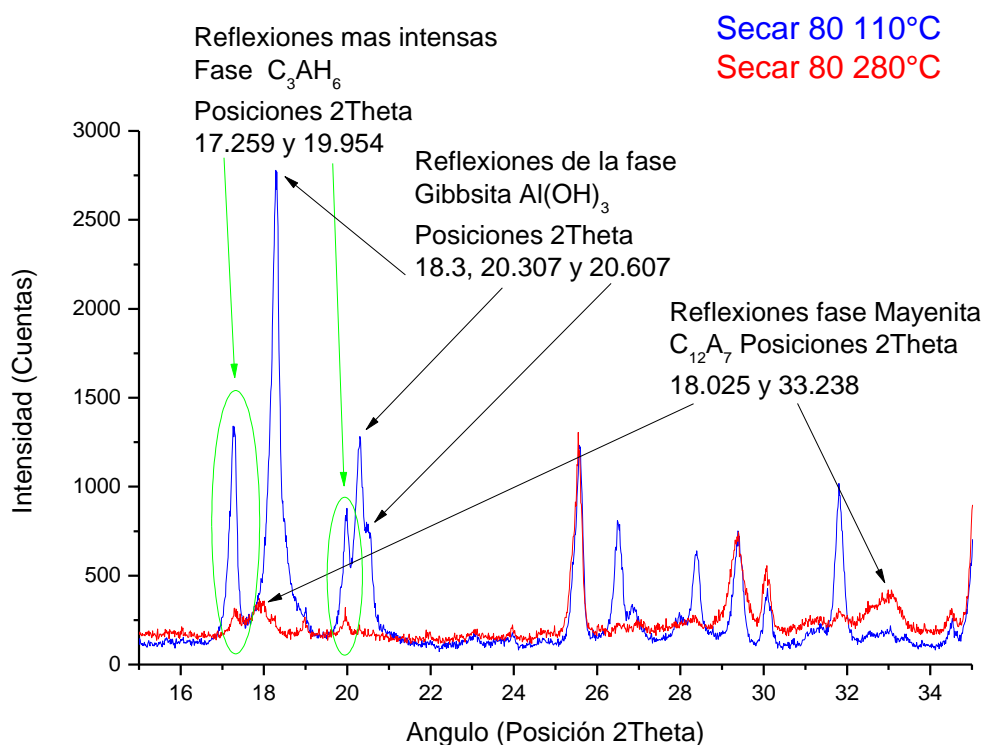


Figura 46.- Difractograma comparativo del secar 80 a 110 °C y 280 °C.

En la figura 46 se indican las diferencias de los resultados obtenidos a las temperaturas de 110 °C y 280 °C. Así mismo, se presenta la evolución de los productos de hidratación provenientes de la liga hidráulica a etapas iniciales del tratamiento térmico.

Los procesos de hidratación son muy importantes cuando se habla de resistencias mecánicas en etapas iniciales. Los productos de hidratación a temperatura ambiente promueven la resistencia mecánica a las piezas cerámicas refractarias especialmente con altos contenidos de cemento aluminoso.

Como es indicado en la figura 46 se observa la ausencia de las reflexiones de la fase gibbsita y la aparición de la mayenita; este proceso es el resultado de la deshidratación de las fases formadas en el proceso de hidratación del cemento aluminoso secar 80 como se mencionó con anterioridad.

Las fases gibbsita- $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el aluminato de calcio hidratado- $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6$ se formaron durante el proceso de fraguado del material. A 280 °C ya no se presenta la fase gibbsita, la cual se descompone en Al_2O_3 al deshidratarse. De igual manera podemos observar la disminución de la fase hidratada $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6$, la cual se descompone en la fase mayenita, lo cual es corroborado con sus reflexiones más intensas.

Como se puede observar mediante la figura 47 a 520 °C ya no existen reflexiones de la fase aluminato de calcio hidratado- $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{H}_2\text{O})_6$. Por otro lado, se corroboran la aparición de las fases: corindón- Al_2O_3 , aluminato de calcio- $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{O}_4)$, mayenita o aluminato de calcio- C_{12}A_7 y platino-Pt con las mismas características presentes a 280 °C.

Comparando los difractogramas entre las temperaturas a 520 °C y 680 °C resulta en que no se presentaron cambios notorios referentes a la identificación de fases; por lo cual, básicamente se presentan las mismas fases a estas dos temperaturas.

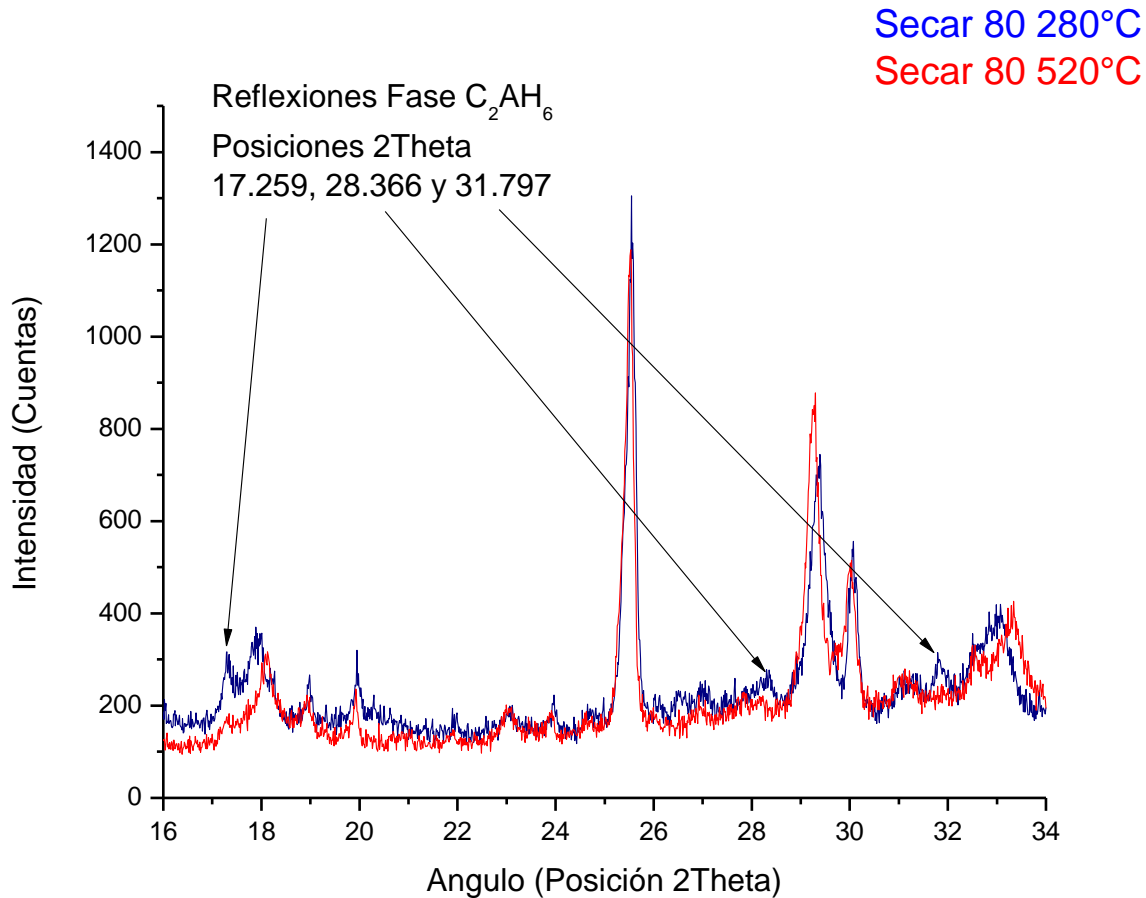


Figura 47.- Difractograma comparativo del secar 80 a una temperatura de 280 °C y 520 °C.

Después de 680 °C entre 960 °C y 1270 °C se comenzó a observar la aparición del aluminato de calcio- CA_2 acompañado con un incremento en la intensidad en las reflexiones de CA. La aparición de la fase CA_2 se relaciona con la descomposición del aluminato de calcio- $C_{12}A_7$, esta reacción forma los dos aluminatos de calcio principales en los cementos aluminosos (CA y CA_2). Esta reacción de descomposición a 1270°C muestra las reflexiones principales de la fase CA_2 . Mediante la figura 48 se puede corroborar los cambios presentes en las temperaturas a 960 °C y 1270 °C.

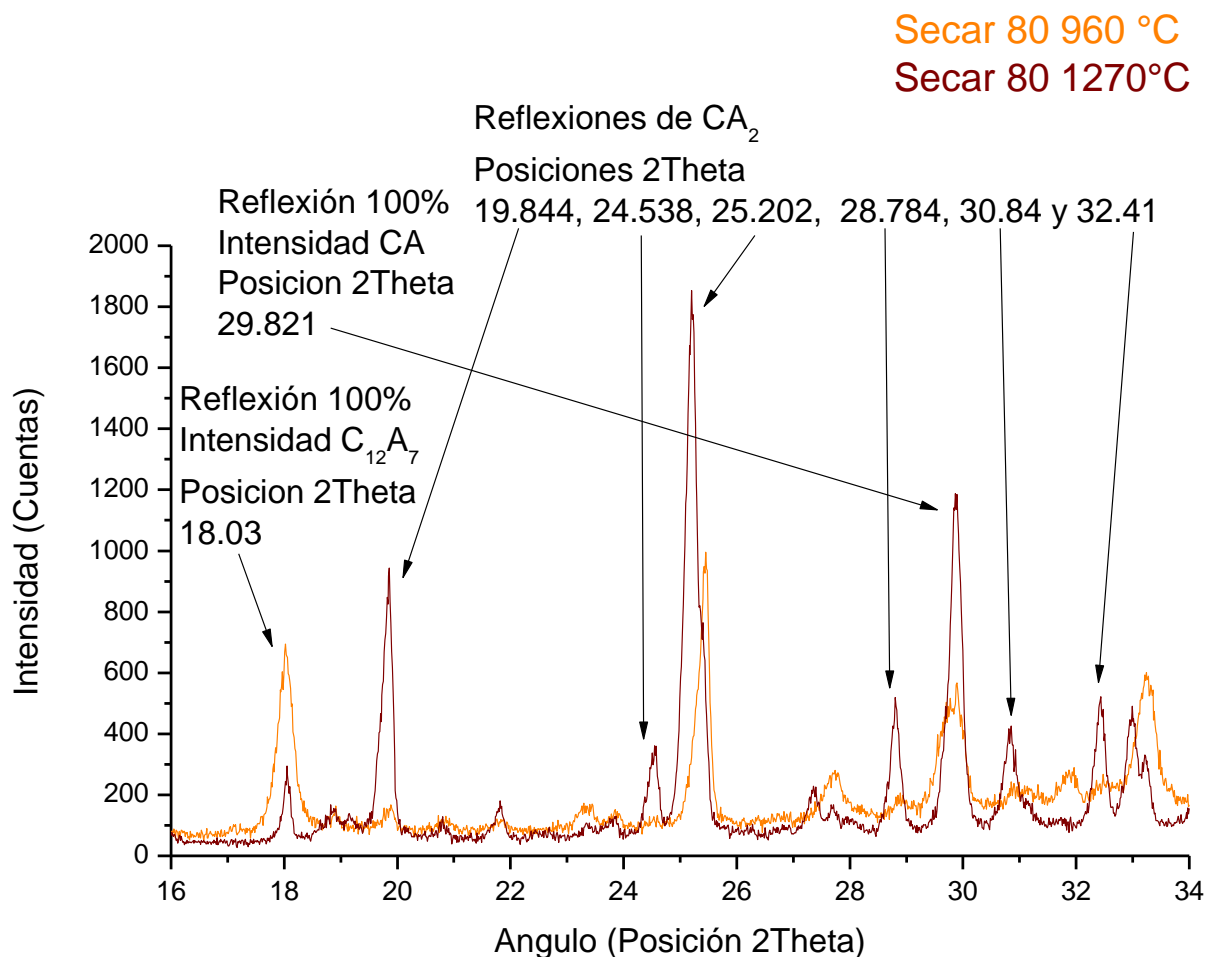


Figura 48.- Difractograma comparativo del secar 80 a 960 °C y 1270 °C.

El aumento de la intensidad de las fases CA y CA_2 continua en la última temperatura del análisis de termodifracción a 1350 °C, donde se aprecia la ausencia de la fase $C_{12}A_7$ por su completa descomposición. En esta temperatura se encontraron las fases: corindón- Al_2O_3 , aluminato de calcio-CA, aluminato de calcio- CA_2 y platino-Pt.

En la figura 49 se detalla como la fase $C_{12}A_7$ fue perdiendo intensidad hasta ya no aparecer en los difractogramas. El análisis se realiza desde 960 °C hasta 1400 °C. A través del análisis podemos observar la evolución de la descomposición del

aluminato de calcio mediante su reflexión más intensa, según su identificación, posicionada en un ángulo 2 Theta de 18.03°.

La tendencia mostrada nos da una idea del mecanismo o efecto del aumento de la temperatura sobre la descomposición de la fase $C_{12}A_7$.

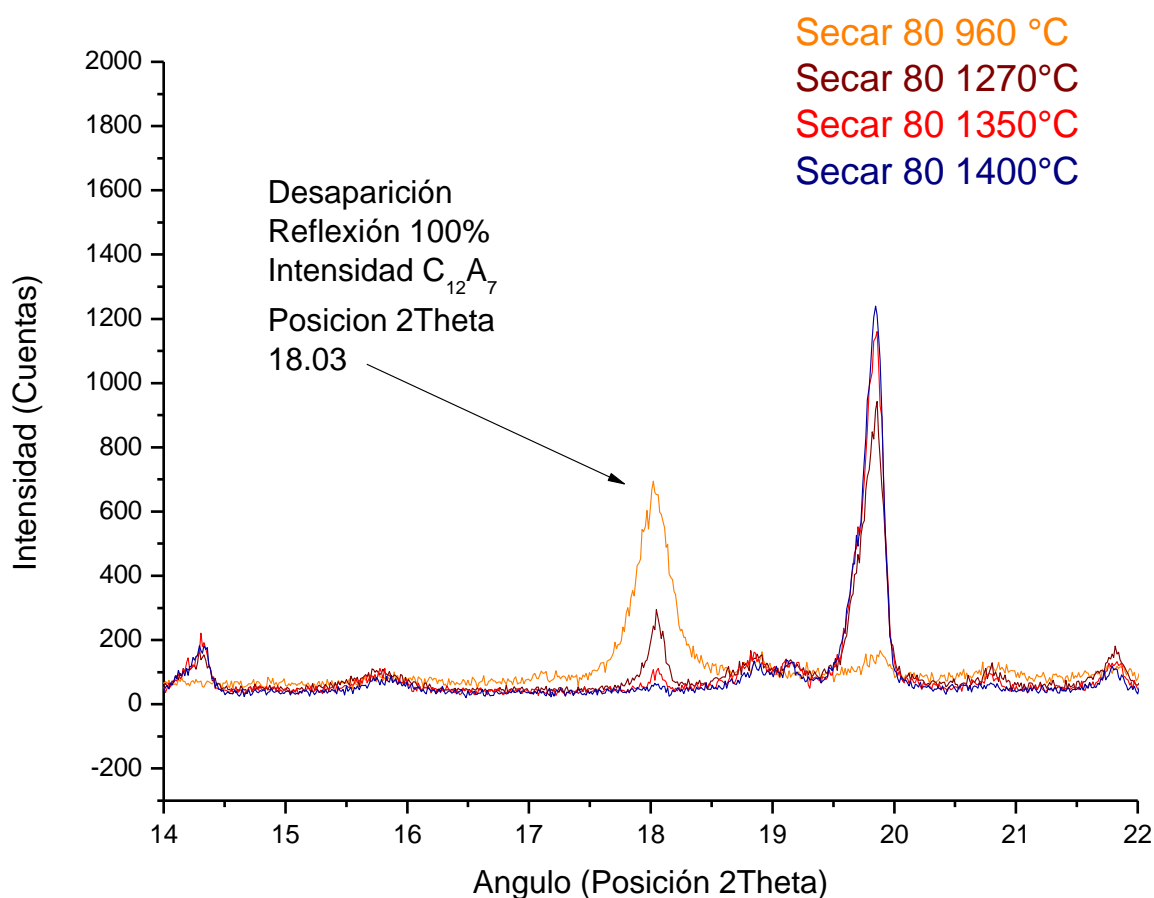


Figura 49.- Difractogramas comparativos del secar 80 a 960 °C, 1270 °C, 1350 °C y 1400 °C.

En la figura 50 se muestran los difractogramas correspondientes a la kyanita en función de cada uno de los tratamientos térmicos elegidos en un rango de interés 2 Theta de 20° a 40°.

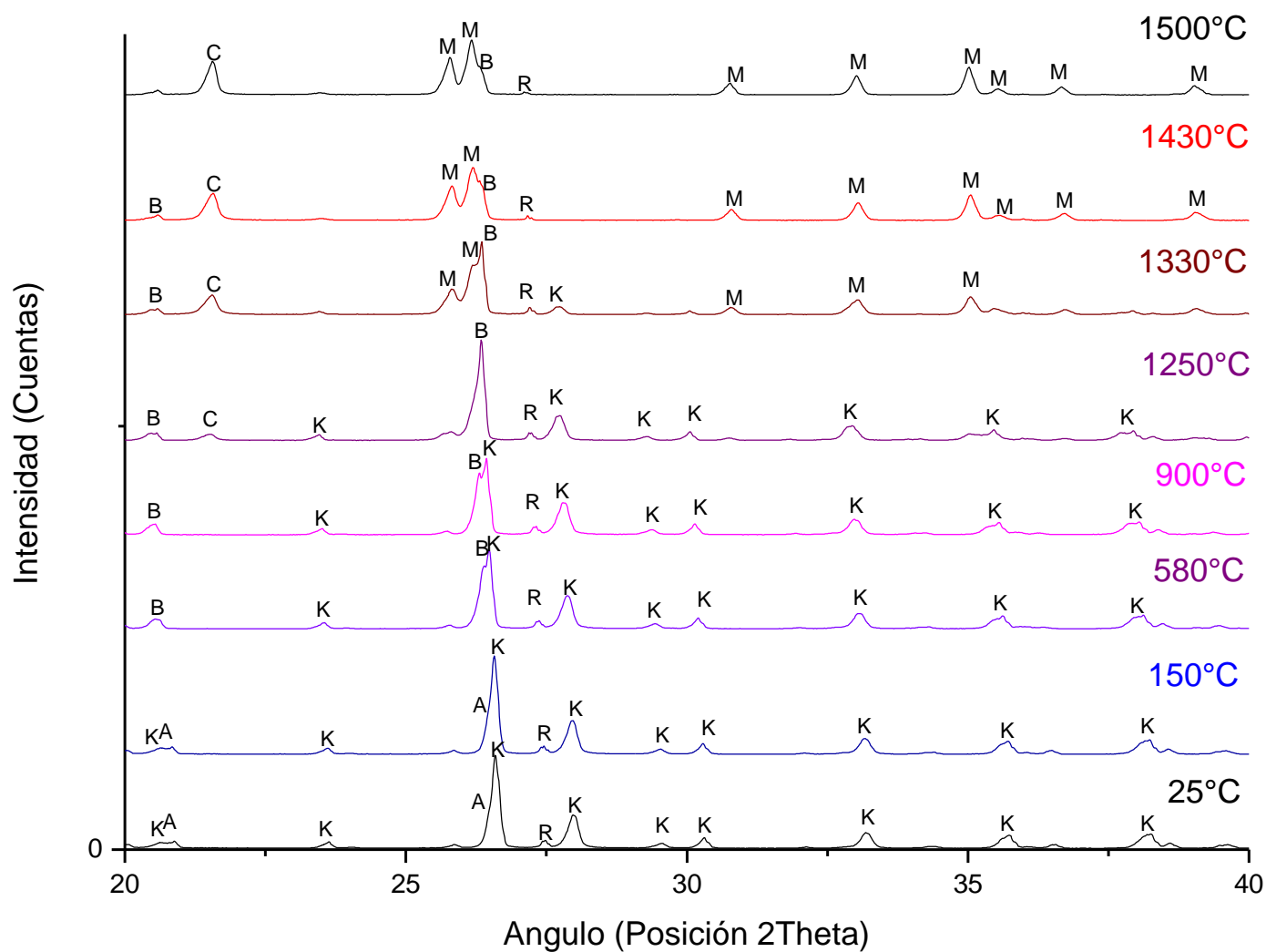


Figura 50.- Comparativo de resultados de termodifracción. K = kyanita, A = cuarzo- α , B = cuarzo- β , C = cristobalita, R = rutilo y M = mulita.

Como se detalla en la figura 50, se observa una clara evolución con cambios cristalográficos tales como los cambios polimórficos relacionados a la fase de la sílice-SiO₂ y la transición de kyanita a mulita.

En la tabla 29 se muestran las fases presentes en la identificación de fases para cada una de las temperaturas experimentales.

Tabla 29.- Fases cristalográficas identificadas en la termodifracción de la kyanita.

Temperatura	Código de Referencia ICDD	Formula Química	Sistema Cristalino	Nombre Mineral	Grupo Espacial
25 °C	01-072-1447	Al ₂ SiO ₅	Triclínico	Kyanita	P-1
	01-089-8941	SiO ₂	Hexagonal	Cuarzo α	P3221
	01-072-4815	TiO ₂	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
150 °C	01-072-1447	Al ₂ SiO ₅	Triclínico	Kyanita	P-1
	01-079-6238	SiO ₂	Hexagonal	Cuarzo α	P3221
	01-072-4815	TiO ₂	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
580 °C	01-083-1568	Al ₂ SiO ₅	Triclínico	Kyanita alta	P-1
	01-089-8941	SiO ₂	Hexagonal	Cuarzo α	P3221
	01-072-4815	TiO ₂	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
900 °C	01-083-1569	Al ₂ SiO ₅	Triclínico	Kyanita alta	P-1
	01-070-8055	SiO ₂	Hexagonal	Cuarzo β	P6422
	01-080-2539	TiO ₂	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
1250 °C	01-079-1457	Al _{4.52} Si _{1.48} O _{9.74}	Ortorrómbico	Mullita	Pbam
	01-077-8631	SiO ₂	Tetragonal	Cristobalita β	I-42d
	01-070-8055	SiO ₂	Hexagonal	Cuarzo β	P6422
	01-076-0325	TiO ₂	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
1330 °C	01-079-1457	Al _{4.52} Si _{1.48} O _{9.74}	Ortorrómbico	Mullita	Pbam
	01-077-8631	SiO ₂	Tetragonal	Cristobalita β	I-42d
	01-070-8055	SiO ₂	Hexagonal	Cuarzo β	P6422
	01-076-0325	TiO ₂	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
1430 °C	01-079-1457	Al _{4.52} Si _{1.48} O _{9.74}	Ortorrómbico	Mullita	Pbam
	01-077-8631	SiO ₂	Tetragonal	Cristobalita β	I-42d
	01-070-8055	SiO ₂	Hexagonal	Cuarzo β	P6422
	01-076-0325	TiO ₂	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
1500 °C	01-079-1457	Al _{4.52} Si _{1.48} O _{9.74}	Ortorrómbico	Mullita	Pbam
	01-077-8631	SiO ₂	Tetragonal	Cristobalita β	I-42d
	01-070-8055	SiO ₂	Hexagonal	Cuarzo β	P6422
	01-076-0325	TiO ₂	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm
25 °C Después del Calentamiento	01-079-1457	Al _{4.52} Si _{1.48} O _{9.74}	Ortorrómbico	Mullita	Pbam
	01-071-6244	SiO ₂	Tetragonal	Cristobalita α	P41212
	01-070-3755	SiO ₂	Hexagonal	Cuarzo α	P3121
	03-065-0192	TiO ₂	Tetragonal	Rutilo	P42/mnm

Como se observa en la figura 50 y en la tabla 29, a 25 °C se encontraron las fases kyanita- Al_2SiO_5 , cuarzo $\alpha\text{-SiO}_2$ y rutilo- TiO_2 . Posteriormente, a la temperatura de 150°C se observaron las mismas fases sin cambios notorios.

Después de 150 °C a la temperatura de 580 °C se obtuvo la fase kyanita alta- Al_2SiO_5 , a diferencia a la encontrada en las temperaturas anteriores. La fase kyanita alta es una reacción meta estable con evoluciones de desplazamiento; es decir, tiene la misma estructura y grupo espacial pero sus parámetros de red cambian por efecto de la temperatura.

Cabe mencionar que las cartas encontradas en la identificación de fases, solo nos dan una idea de los parámetros de red, si se quiere especificar con exactitud los parámetros de red experimentales es necesario realizar métodos más específicos como el refinamiento Rietviled.

A 900 °C se observaron las fases kyanita alta- Al_2SiO_5 , cuarzo $\beta\text{-SiO}_2$ y rutilo- TiO_2 . La diferencia entre las temperaturas a 900 °C y 580 °C está en la fase cuarzo- β que proviene de un cambio de desplazamiento que sufre del cuarzo- α identificado a 580 °C en dependencia del aumento de la temperatura a 900°C como se observa en la figura 50. En la figura 51 se detallan los cambios de fase meta estables del cuarzo y la kyanita.

Después de observar los cambios meta estable, el material fue sometido a 1250 °C, 1330 °C, 1430 °C y 1500 °C, para así, poder observar la descomposición de la kyanita. En teoría la kyanita se disocia a mulita en 1325 °C. En la figura 52 se presentan los difractogramas a las temperaturas antes mencionadas.

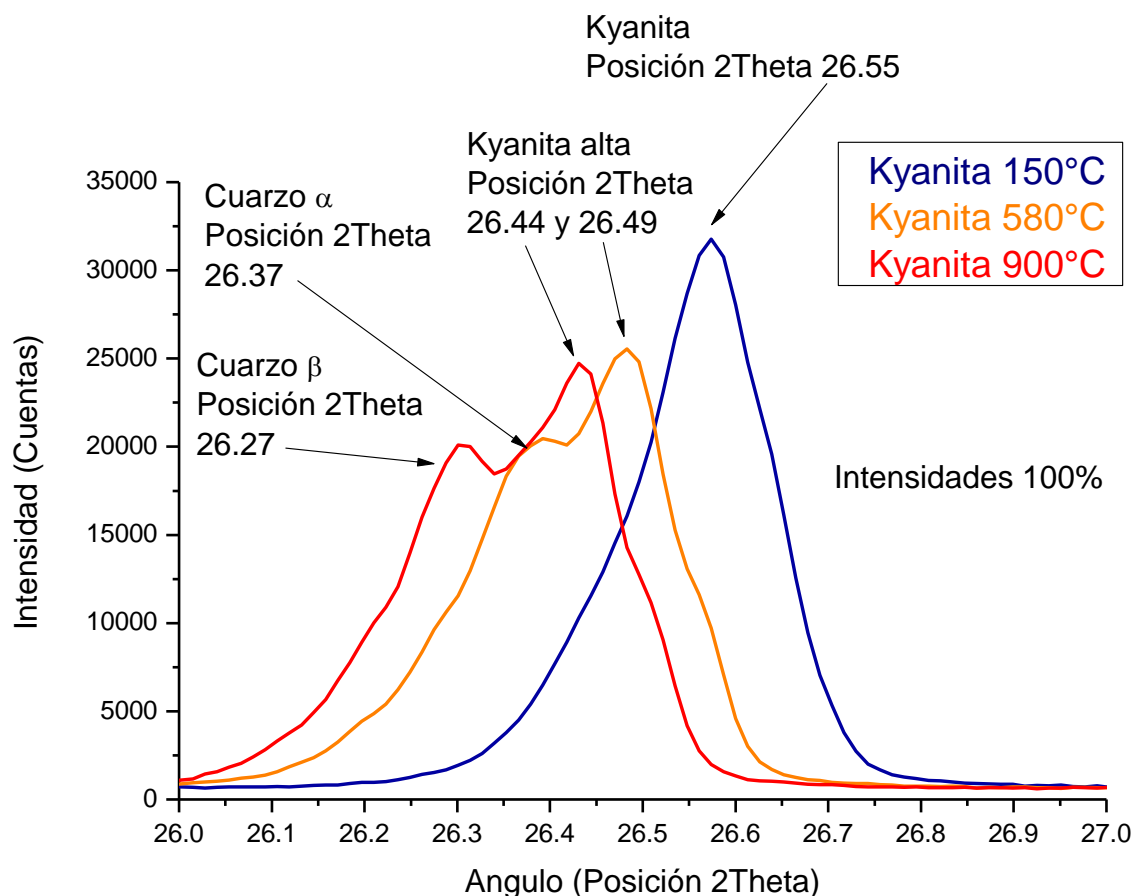


Figura 51.- Difractograma comparativo de la kyanita a 150 °C, 580 °C y 900 °C.

Como se observa en la figura 51, la pérdida de la reflexión de la fase kyanita y la aparición de la mulita se presenta a 1330 °C, con esto podemos comprobar que la disociación de la kyanita se suscita a esta temperatura en el análisis de termodifracción. La kyanita y el cuarzo-β están señalados por su reflexión de 100 % en intensidad y la fase mulita se indica con las dos reflexiones más intensas que pertenecen al 100 % y 67 %, todas en referencia a las cartas cristalográficas cotejadas en la tabla 29.

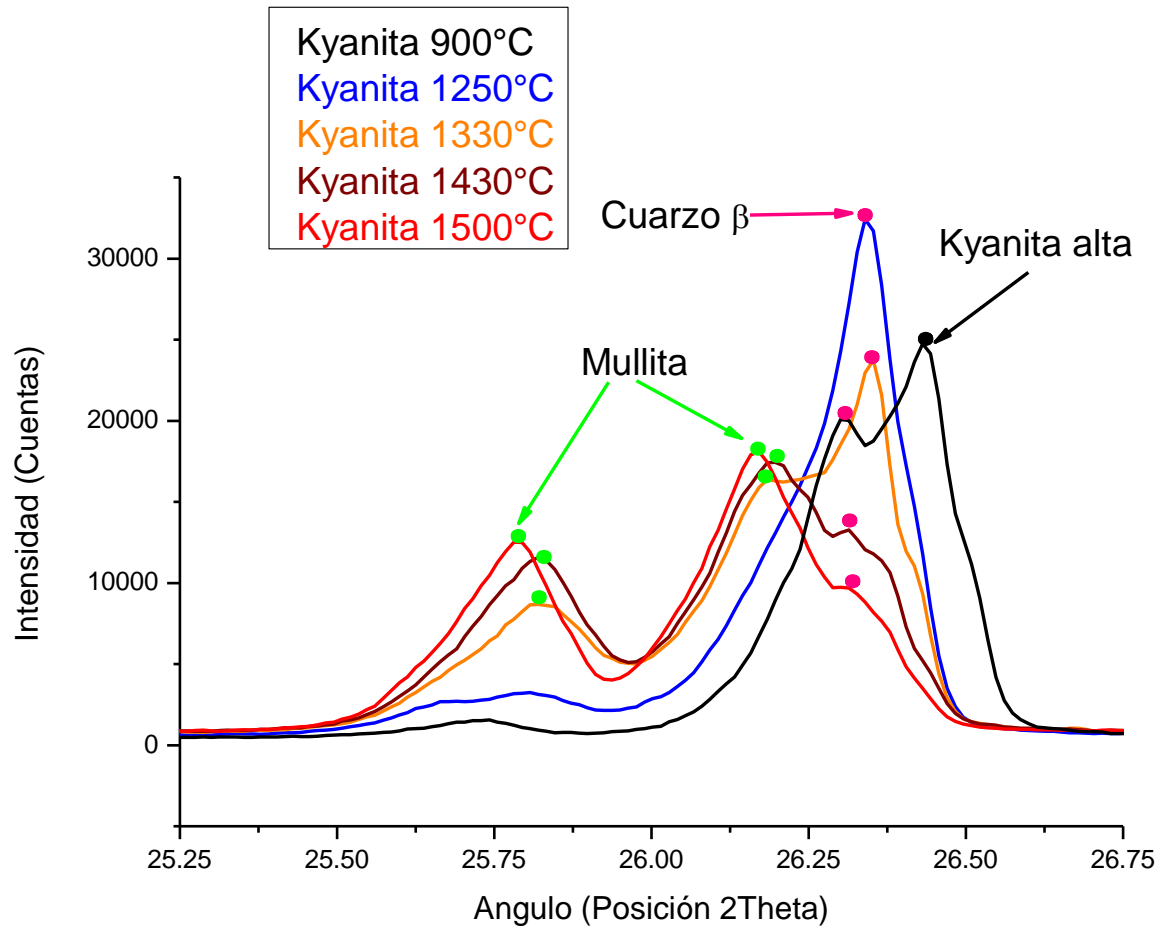


Figura 52.- Difractogramas comparativo de la kyanita a 900 °C, 1250 °C, 1330 °C, 1430 °C y 1500 °C.

Otro aspecto relevante en el rango de temperaturas de 900 °C y 1500 °C es el cambio estable reconstructivo de las fases polimórficas de la sílice, ésta pasa de cuarzo a cristobalita a 1250 °C, en esta temperatura comienza a aparecer la reflexión más intensa de la fase en un ángulo 2 Theta alrededor de 21.5°. En la figura 53 se muestra la aparición de la fase cristobalita-β en el rango de temperaturas mencionadas.

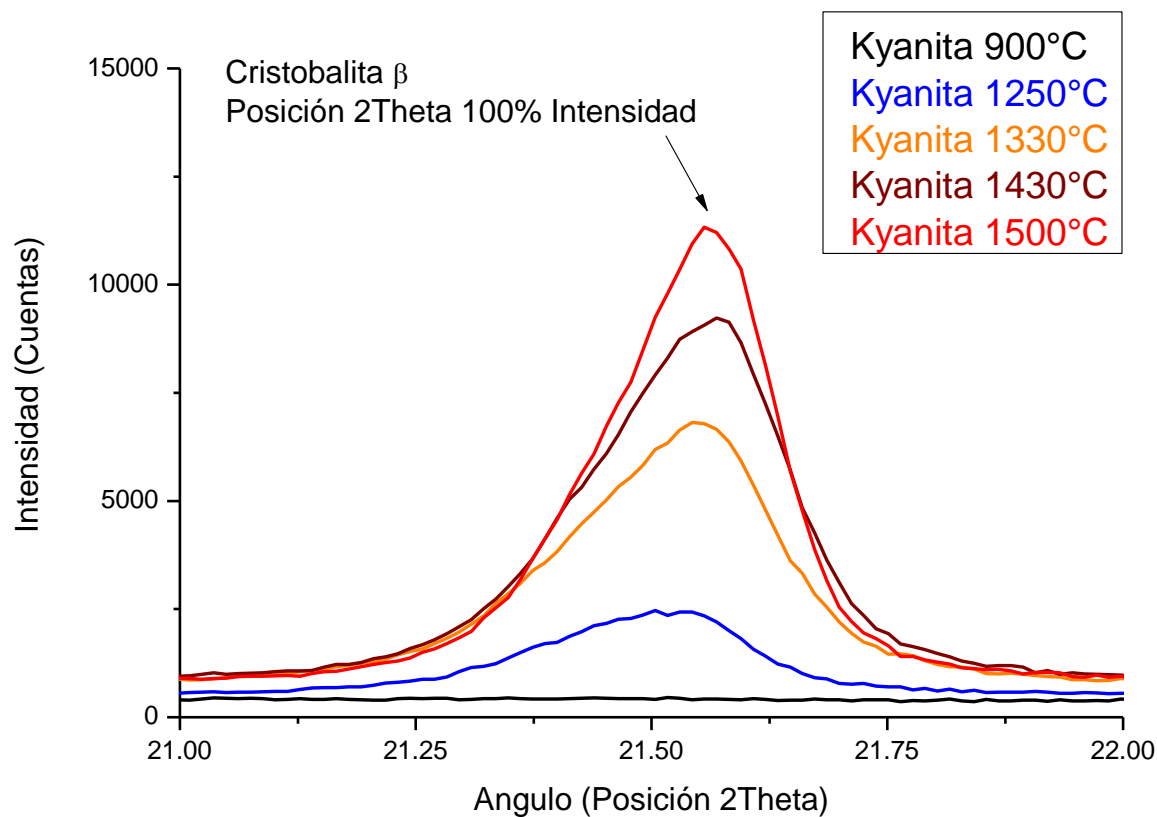
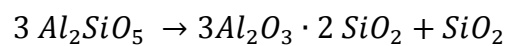


Figura 53.- Difractograma comparativo de la kyanita a 900 °C, 1250 °C, 1330 °C, 1430 °C y 1500 °C.

La descomposición de la fase kyanita se representa por la siguiente reacción:



Esta reacción da como resultado los productos de descomposición, mulita y sílice en fase cristobalita. En general, la aparición de las fases mulita está relacionada a

la descomposición de la kyanita y la reacción que pueda ocurrir entre la sílice y la alúmina.

Por otro lado, la aparición de la cristobalita está vinculada a la descomposición de la kyanita y la transformación de la fase cuarzo- β a cristobalita- β por la acción de la temperatura como se detalla con anterioridad.

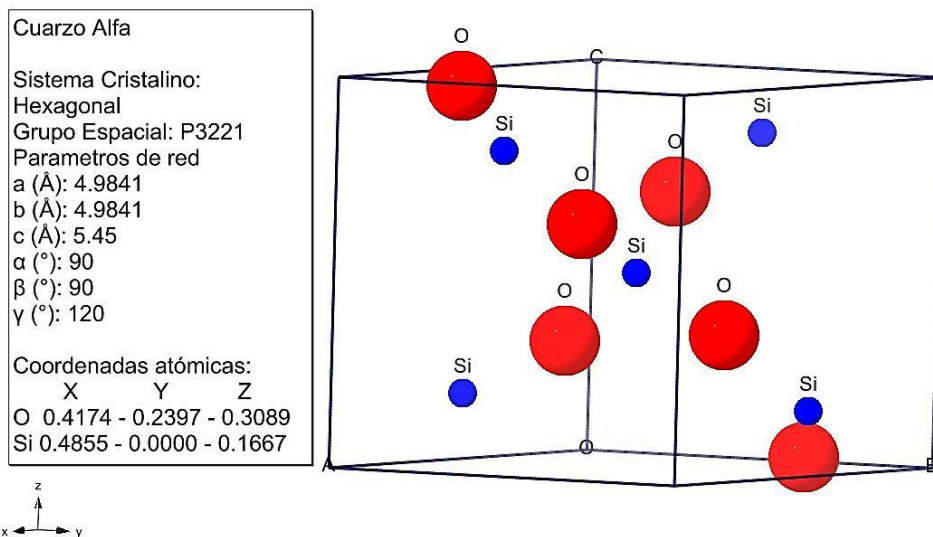
La última temperatura analizada durante el análisis de termodifracción es a 1500 °C. En esta se temperatura se encontraron los cambios completos de la evolución esperada, como por ejemplo las fases mulita- $\text{Al}_{4.52}\text{Si}_{1.48}\text{O}_{9.74}$, cristobalita- β , Cuarzo- β y rutilo- TiO_2 .

Con el fin de corroborar cambios reversibles después de exponer el material hasta 1500 °C, se realizó un proceso de enfriamiento lento dentro de la misma cámara de temperatura hasta temperatura ambiente para programar un análisis de DRX respetando los parámetros usados con anterioridad.

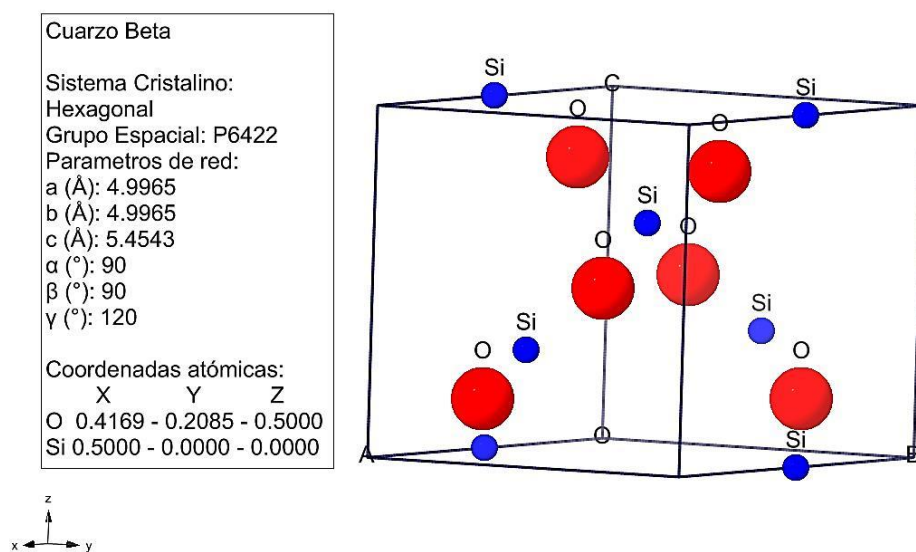
Después del enfriamiento el material presento las fases cristalográficas, mulita- $\text{Al}_{4.52}\text{Si}_{1.48}\text{O}_{9.74}$, cristobalita- α , Cuarzo- α y rutilo- TiO_2 . Esto no habla de que la cristobalita y cuarzo pierden sus formas meta estables, estos cambios se especifican en la siguiente sección a detalle.

Durante la evolución cristalográfica de la kyanita se suscitaron varios fenómenos, entre éstos, se presentaron cambios polimórficos relacionados a la transición meta estable y estable de la sílice. Estos cambios están acompañados por movimiento de partículas, reordenamiento y cambios dimensionales de las estructuras.

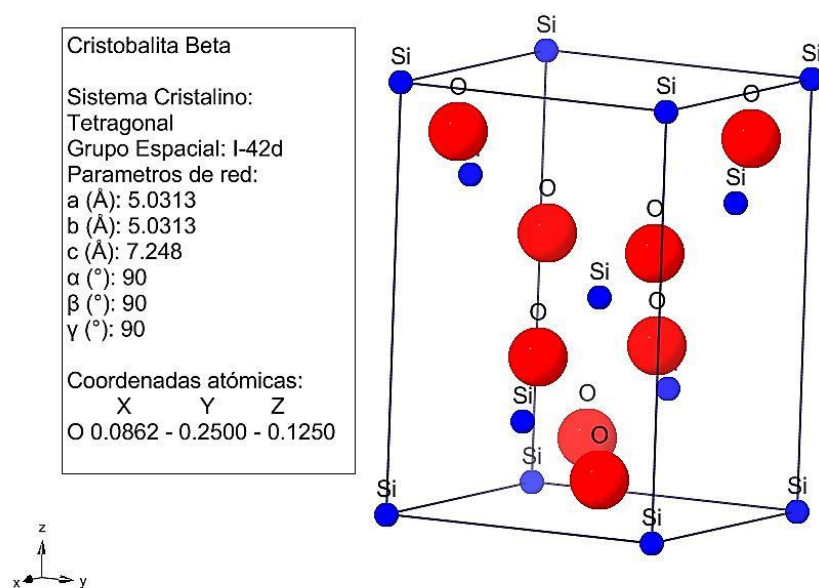
A continuación, se mencionan los cambios encontrados y se muestran las estructuras de forma gráfica (observar figura 54) en referencia a las cartas cristalográficas propuestas y/o identificadas. Todas las estructuras se realizaron con el software CrystalMaker[®].



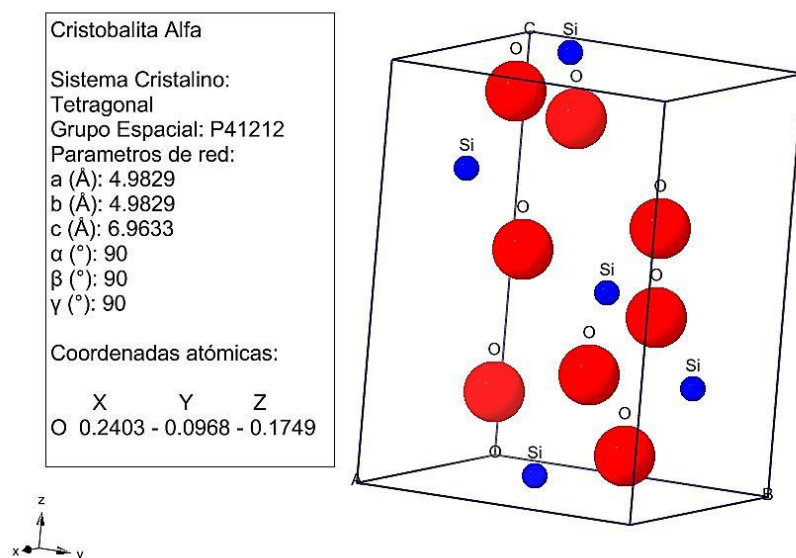
(a) Estructura y parámetros de cuarzo- α , carta (ICDD Código de Referencia 01-089-8941).



(b) Estructura y parámetros del cuarzo- β , carta (ICDD Código de Referencia 01-070-8055).



(c) Estructura y parámetros de cristobalita-β, carta (ICDD Código de Referencia 01-077-8631).



(d) Estructura y parámetros de la cristobalita-α, carta (ICDD Código de Referencia 01-071-6244).

Figura 54.- Estructuras cristalinas del polimorfismo presentes en la sílice en la termodifracción de la kyanita (a = Cuarzo-α, b = Cuarzo-β, c = Cristobalita-β y d = Cristobalita-α).

La fase cuarzo- β , a diferencia del cuarzo- α , tienen diferente grupo espacial y aunque las dos estructuras son hexagonales primitivas, éstas difieren en las posiciones de los átomos de la estructura cristalina por procesos de desplazamiento durante el calentamiento. En la figura 54 (a) y (b) podemos observar las dos estructuras con los parámetros de red y acomodo atómico correspondiente de cada una de ellas. Estas son semejantes en estructura cristalina (hexagonal) pero difieren en posicionamiento atómico, pasando de un grupo espacial “P3221” en su fase α a “P6422” en β .

La sílice presenta fases polimórficas estables y metaestables. A temperatura ambiente el SiO_2 presenta la forma estable llamada cuarzo o también conocida como cuarzo- α , esta fase entra en un proceso de desplazamiento cuando es calentada a 573 °C convirtiéndose en una fase meta estable conocida como cuarzo- β . Durante el enfriamiento la fase cuarzo- β se revierte a Cuarzo- α .

El Cuarzo- β se puede transformar en la fase estable tridimita- β_2 a 867 °C; sin embargo, esta transformación reconstructiva es muy lenta y la fase cuarzo- β puede existir en una forma meta estable a altas temperaturas donde se transforma en cristobalita- β . La forma meta estable de la cristobalita o cristobalita- β sufre una transformación de desplazamiento durante el enfriamiento cambiando a su fase estable cristobalita- α en un rango de temperaturas de 200 °C a 270 °C. Una vez formada la fase cristobalita- β , la transición de ésta a cuarzo es tan lenta que comúnmente solo se transforma a cristobalita- α durante el enfriamiento.

El cambio de fase de cuarzo- β a cristobalita- β es una transformación reconstructiva donde existe un cambio de estructura cristalina. En la figura 54 (c) se presenta la estructura cristalina de la cristobalita- β en referencia a la carta cristalográfica identificada. Este cambio cristalográfico se presenta con un cambio de estructura cristalina, éste pasa de hexagonal con grupo espacial “P6422” en cuarzo- β a tetragonal con grupo espacial “I-42d” para la cristobalita- β .

La identificación de fases a temperatura ambiente después del tratamiento térmico comprobó que las fases meta estables de los polimorfos de la sílice, cuarzo- β y cristobalita- β , tuvieron procesos de desplazamiento a sus fases estables cuarzo- α y cristobalita- α .

En la figura 54 (d) se observa la estructura cristalográfica de la cristobalita- α y sus parámetros más importantes en referencia a la carta identificada. Con esto se pudo comprobar que la cristobalita- β encontrada a 1500 °C sufrió un cambio de desplazamiento a cristobalita- α , esto por ser la fase estable. El significado de esto es que las dos fases tienen estructura tetragonal pero difieren en grupo espacial, este pasa de un “I-42d” cristobalita- β a uno “P41212” presente en la cristobalita- α .

Referencias Bibliográficas

- [1] E. G. y. P. Aparicio, "Materias primas para la industria cerámica," *Universidad de Sevilla*, 2006.
- [2] N. Q. R. CALIGARIS, M. CALIGARIS Y E. BENAVIDEZ, "Materias primas no tradicionales en la industria cerámica," *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, vol. 39, no. [5], pp. 623-626, 2000.
- [3] N. Quaranta, Caligaris M., López H., Unsen M. y Lalla, N., "INCLUSIÓN DE RESIDUOS INDUSTRIALES EN LA PRODUCCIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS," *II Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos*, 2009.
- [4] A. J. K. F. Portella, R. Franck, R. Derksen., "Secondary recycling of electrical insulator porcelain waste in Portland concrete structures: determination of the performance under accelerated aging," *Cerâmica* 52, pp. 155-167, 2006.
- [5] N. Xu, S. Li, Y. Li *et al.*, "Preparation and properties of porous ceramic aggregates using electrical insulators waste," *Ceramics International*, vol. 41, no. 4, pp. 5807-5811, 5//, 2015.
- [6] P. H. Kumar, A. Srivastava, V. Kumar *et al.*, "Implementation of industrial waste ferrochrome slag in conventional and low cement castables: Effect of calcined alumina," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 2, no. 4, pp. 371-379, 12//, 2014.
- [7] V. Ducman, and A. Mladenovič, "The potential use of steel slag in refractory concrete," *Materials Characterization*, vol. 62, no. 7, pp. 716-723, 7//, 2011.
- [8] C. Sadik, I.-E. El Amrani, and A. Albizane, "Recent advances in silica-alumina refractory: A review," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 2, no. 2, pp. 83-96, 6//, 2014.
- [9] C. A. Schacht, "Refractories Handbook," *Marcel Dekker, Inc.*, 2004.
- [10] A. S. f. T. a. M. (ASTM), "C 71 Standard Terminology Relating to Refractories," 2001.
- [11] A. S. f. T. a. M. (ASTM), "C 401 Standard Classification of Alumina and

Alumina-Silicate Castable Refractories,” 1991.

- [12] T. A. B. Christopher Parr, Nancy E. Bunt, Eduardo “CALCIUM ALUMÍNATE CEMENT (CAC) BASED CASTABLES FOR DEMANDING APPLICATIONS,” *1st Monolithics Conference, Tehran. IRÁN*, 1997.
- [13] “<http://www.kerneosinc.com/products.php>.”
- [14] A. H. D. A. J.M. RIVAS MERCURY, X. TURRILLASb, P. PENA, “Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio (Parte I),” *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio* vol. 42, pp. 269-276, 2003.
- [15] A. I. C. EUROPE, “HIGH ALUMINA CEMEIMTS & CHEMICAL BINDERS,” *Training given at seminar "Refractories Technology - an Introduction and Update"*, 1996.
- [16] B. Collignon, C. Moyne, J. L. Guichard *et al.*, “Modelling the pressure dependence and the influence of added polymeric fibers on the permeability of refractory concretes,” *Ceramics International*, vol. 37, no. 2, pp. 627-634, 3//, 2011.
- [17] S. Goberis, I. Pundene, A. Shpokauaskas *et al.*, “Microsilica Tested as a Component for the Binder of a Medium-Cement Refractory Castable,” *Refractories and Industrial Ceramics*, vol. 44, no. 4, pp. 205-210, 2003/07/01, 2003.
- [18] E. Y. Sako, M. A. L. Braulio, and V. C. Pandolfelli, “Microstructural evolution of magnesia-based castables containing microsilica,” *Ceramics International*, vol. 38, no. 7, pp. 6027-6033, 9//, 2012.
- [19] H.-W. R. Company, “Handbook of Refractory Practice,” 2005.
- [20] M. M. Abou-Sekkina, S. A. Abo-El-Enein, N. M. Khalil *et al.*, “Phase composition of bauxite-based refractory castables,” *Ceramics International*, vol. 37, no. 1, pp. 411-418, 1//, 2011.
- [21] A. S. f. T. a. M. (ASTM), “Standard Practice for Preparing Refractory Concrete Specimens by Casting,” vol. Vol 15.01, 2003.
- [22] A. S. f. T. a. M. (ASTM), “Standard Practice for Determining the Consistency of Refractory Castable Using the Ball-In-Hand Test,” vol. Vol. 15.01, 2000.
- [23] A. S. f. T. a. M. (ASTM), “Standard Practice for Firing Refractory Concrete

Specimens,” vol. Vol 15.01, 2002.

- [24] A. S. f. T. a. M. (ASTM), “ASTM C20 Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water,” vol. Vol 15.01, 2000.
- [25] A. S. f. T. a. M. (ASTM), “C 133 Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories,” vol. Vol 15.01, 2003.

Índice de Figuras

No. Figura	Descripción	No. pág
1	Clasificación de los refractarios según su composición...	13
2	Esquema de producción de rayos-x.....	34
3	Generación de rayos-X de Cu $\text{K}\alpha$	35
4	Radiación característica del cobre (Cu).....	36
5	Uso de Ni para filtrar Cu $\text{K}\beta$ y radiación continua.....	37
6	Diseño esquemático de un tubo de rayos-X.....	39
7	Reflexión de un haz de rayos-X por los planos (hkl) de un cristal, (a) interferencia destructiva, (b) interferencia constructiva y (c) esquema Ley de Bragg.....	40
8	Patrón de difracción de rayos-X “chamota”.....	42
9	Patrón de difracción de rayos-X “secar 80”.....	44
10	Patrón de difracción de rayos-X “microsilice”.....	46
11	Patrón de difracción de rayos-X “flint clay calcinado”....	47
12	Patrón de difracción de rayos-X “bauxita calcinada”.....	48
13	Patrón de difracción de rayos-X “kyanita”.....	50
14	Difractogramas de comparación para la fase kyanita; (a) orientación preferencial y (b) orientación al azar....	52
15	Mezcladora tipo paleta.....	55
16	Prueba bola en mano; (a) exceso de agua “mala consistencia”, (b) bajo contenido de agua “mezcla seca”, (c) mezcla con 10% de agua “consistencia correcta prueba real” y (d) contenido óptimo de agua “buena consistencia”.....	56
17	Probetas de prueba para la optimización de la cantidad de agua adicionada.....	57

18	Sistema de colado; (a) moldes de acrílico, (b) mezclado, (c) mesa de vibrado y (d) concreto refractario colado en el molde.....	61
19	Proceso de curado.....	62
20	Probetas experimentales refractarias en el interior de la mufla Thermo Scientific modelo BF51433C-1.....	64
21	Curvas de calentamiento para las probetas experimentales refractarias.....	65
22	Imágenes del procedimiento para la evaluación de la densidad y porosidad de las probetas refractarias.....	69
23	Equipo de evaluación de la resistencia a la compresión en frío (CCS).....	72
24	Esquema de dispositivo para la evaluación del MOR...	72
25	Ensayo del módulo de ruptura en frío (MOR).....	74
26	Equipo de molienda ROCKLABS.....	75
27	Equipo Empyrean con cámara de temperatura Anton Para HTK 16N.....	76
28	Resultados de la densidad de las formulaciones Base, 5CH y 10CH en función de la temperatura.....	79
29	Resultados del porcentaje de porosidad aparente de las formulaciones Base, 5CH y 10CH en función de la temperatura.	81
30	Resultados de la resistencia a la compresión de las formulaciones Base, 5CH y 10CH en función de la temperatura.....	84
31	Resultados del módulo de ruptura en frío de las formulaciones Base, 5CH y 10CH en función de la temperatura.....	85
32	Patrón de difracción de rayos-X comparativo de la formulación base a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C.....	87
33	Difractograma comparativo de la formulación base a 110 °C y 815 °C.....	90
34	Difractograma comparativo de la formulación base a 1050 °C y 1400 °C (transición de kyanita-mulita).....	91

35	Difractograma comparativo de la formulación base a 1050 °C y 1400 °C (formación de anortita).....	92
36	Patrón de difracción de rayos-X comparativo de la formulación 5CH a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C.....	93
37	Difractograma comparativo de la formulación 5CH a 110 °C y 815 °C.....	95
38	Difractograma comparativo de la formulación 5CH a 1050 °C y 1400 °C (transición de kyanita-mulita).....	96
39	Difractograma comparativo de la formulación 5CH a 1050 °C y 1400 °C (formación de anortita).....	97
40	Patrón de difracción de rayos-X comparativo de la formulación 10CH a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C.....	98
41	Difractograma comparativo de la formulación 10CH a 110 °C y 815 °C.....	100
42	Difractograma comparativo de la formulación 10CH a 1050 °C y 1400 °C (transición de kyanita-mulita).....	101
43	Difractograma comparativo de la formulación 10CH a 1050 °C y 1400 °C (formación de anortita).....	102
44	Curvas térmicas DTA-TGA de las materias primas, (a) secar 80 y (b) kyanita.....	110
45	Patrones comparativos de los resultados de termodifracción del secar 80 (A = Al ₂ O ₃ , C = CaO, H = H ₂ O).....	114
46	Difractograma comparativo del secar 80 a 110 °C y 280 °C.....	116
47	Difractograma comparativo del secar 80 a una temperatura de 280 °C y 520 °C.....	118
48	Difractograma comparativo del secar 80 a 960 °C y 1270 °C.....	119
49	Difractogramas comparativos del secar 80 a 960 °C, 1270 °C, 1350 °C y 1400 °C.....	120
50	Comparativo de resultados de termodifracción. K = kyanita, A = cuarzo-α, B = cuarzo-β, C = cristobalita, R = rutilo y M = mulita.....	121

51	Difractograma comparativo de la kyanita a 150 °C, 580 °C y 900 °C.....	124
52	Difractogramas comparativo de la kyanita a 900 °C, 1250 °C, 1330 °C, 1430 °C y 1500 °C.....	125
53	Difractograma comparativo de la kyanita a 900 °C, 1250 °C, 1330 °C, 1430 °C y 1500 °C.....	126
54	Estructuras cristalinas del polimorfismo presentes en la sílice en la termodifracción de la kyanita (a = Cuarzo- α , b = Cuarzo- β , c = Cristobalita- β y d = Cristobalita- α).....	129

Índice de Tablas

No. Tabla	Descripción	No. pág
1	Clasificación estándar de concretos refractarios base alúmina y sílice (ASTM C 401).....	16
2	Especificaciones de cementos de aluminatos de calcio (Kerneos Inc).....	17
3	Productos de hidratación y sus cambios asociados durante la conversión de fases (C = CaO, A = Al ₂ O ₃ y H = H ₂ O).....	18
4	Composición de componentes en un concreto refractario.	19
5	Principales agregados silico-aluminosos.....	20
6	Materiales modificadores o de relleno más comunes.....	21
7	Clasificación de CAC según su pureza.....	22
8	Aditivos para concretos refractarios.....	24
9	Composición química de las de las materias primas (% en peso).....	33
10	Longitudes de onda de rayos-X de materiales de uso común.....	37
11	Fases cristalográficas obtenidas del patrón de difracción “chamota”.....	43
12	Fases cristalográficas obtenidas del patrón de difracción “secar 80”.....	45
13	Fases cristalográficas obtenidas del patrón de difracción “flint clay calcinado”.....	47
14	Fases cristalográficas obtenidas del patrón de difracción “bauxita calcinada”.....	49
15	Fases Cristalográficas obtenidas del patrón de difracción “kyanita”.....	51

16	Diseño de formulaciones para el desarrollo de concretos refractarios. Composición química en peso de cada formulación refractaria.....	59
17	Geometría y dimensiones en verde de las probetas experimentales refractarias.....	63
18	Probetas experimentales refractarias obtenidas para evaluación de propiedades.....	63
19	Velocidades de calentamiento para las probetas experimentales refractarias.....	65
20	Parámetros estándar para la prueba de compresión en frío CCS (Cold Crushing Strength).....	71
21	Parámetros estándar para la evaluación del módulo de ruptura en frío MOR (Modulus of Rupture).....	73
22	Propiedades físicas (porosidad y densidad) con variaciones en la temperatura correspondientes a las formulaciones Base, 5CH y 10CH.....	78
23	Propiedades mecánicas (resistencia a la compresión y módulo de ruptura en frío) con variaciones en la temperatura correspondientes a las formulaciones Base, 5CH y 10CH.....	83
24	Fases cristalográficas identificadas para la formulación base a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C.....	88
25	Fases cristalográficas identificadas para la formulación 5CH a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C.....	94
26	Fases cristalográficas identificadas para la formulación 10CH a 110 °C, 815 °C, 1050 °C y 1400 °C.....	99
27	Resultados del refinamiento Rietveld de las formulaciones base, 5CH y 10 CH a 1400 °C.....	104
28	Fases cristalográficas identificadas en la termodifracción del secar 80.....	115
29	Fases cristalográficas identificadas en la termodifracción de la kyanita.....	122